

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Respuesta optoelectrónica en bicapas de dicalcogenuros de
metales de transición MX_2**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Alejandro Fajardo Peralta

Ensenada, Baja California, México
2022

Tesis defendida por
Alejandro Fajardo Peralta

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. José Valenzuela Benavides
Director de tesis

Dr. Néstor Perea López

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Dr. Francisco Mireles Higuera

Dr. Enrique Cuauhtémoc Sámano Tirado



Dr. José Manuel Romo Herrera
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Alejandro Fajardo Peralta © 2022

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Alejandro Fajardo Peralta** como requisito parcial para la obtención del grado de Alejandro Fajardo Peralta en Ciencias en Nanociencias

Respuesta optoelectrónica en bicapas de dicalcogenuros de metales de transición MX₂

Resumen aprobado por:

Dr. José Valenzuela Benavides
Director de tesis

En este trabajo reportamos la síntesis y su caracterización del dicalcogenuro de metal de transición (DMT) $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ en solución sólida por el método de transporte de vapores químicos (CVT), para $0 < x < 2$ en pasos de $\Delta x = 0.2$. La serie de muestras en bulto se analizaron con las técnicas de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía (SEM-EDS), microscopía de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos x (XRD), espectroscopia de fotoelectrones (XPS) y Raman, y fotoluminiscencia (PL). Los cristales sintetizados muestran dos tipos de morfología: plaquetas hexagonales fácilmente exfoliables de hasta 50 μm de tamaño, y aglomerados de microcristalitos de menor tamaño. El análisis por EDS confirma la estequiometría esperada para la serie y una distribución homogénea de los calcógenos en el bulto. Los espectros Raman de la serie $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ obtenidos con tres energías de excitación diferentes revelaron los picos activos E_{2g} y A_{1g} asociados a MoS_2 puro ($x = 2$) y MoSe_2 ($x = 0$) en bulto, y un comportamiento más complejo de los modos de vibración para valores intermedios de x . Las mediciones de XPS de los picos de Mo-3d mostraron un ligero desplazamiento hacia energías de amarre menores a medida que aumenta la relación Se/S, mientras que la intensidad de los picos de Se-3d (S-2p) también se incrementaban (disminuían) conforme $x \rightarrow 0$. XRD de la serie muestra claramente el corrimiento de la posición angular de los picos de difracción de todos los planos hacia ángulos menores, estimándose un incremento total de 5-6% de la distancia interplanar de los cristales conforme la cantidad de Se se incrementa en la solución sólida. Demostramos que se puede establecer una relación simple y directa entre los picos característicos de Raman y el valor de x que puede ser útil para composiciones de DMT similares, y que la técnica de CVT produce cristales de alta calidad como se demuestra en los resultados de diversas técnicas de análisis. En esta tesis también se muestran los resultados del estudio de los DMT bidimensionales WSe_2 en su forma de 1,2,3 o más monocapas, estudiados por espectroscopia Raman y PL, así como AFM. Se observó una fuerte emisión en $\sim 1.61\text{eV}$ en la monocapa asignada al excitón A, que es fuertemente apagada en cristales de 2 o más monocapas. Por otro lado, AFM reveló por primera vez, corrugaciones o arrugas en este material que pueden propagarse verticalmente entre 2 o más monocapas del cristal. El origen de estas corrugaciones es en este momento incierto, pero especulamos que se debe al estrés que adquieren las monocapas durante su crecimiento vertical. Finalmente, reportamos los resultados del proceso de transferencia húmeda de DMT y su efecto en la calidad de las muestras con el fin de fabricar heteroestructuras de $\text{MoWS}_2/\text{WS}_2$, así como resultados de incursionar en un método alternativo para la síntesis de DMT via celdas de efusión (celdas Knudsen).

Palabras clave Dicalcogenuros de metales de transición, TMDs, MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , Raman, PL, XRD, XPS, AFM.

Abstract of the thesis presented by **Alejandro Fajardo Peralta** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanosciences

Optoelectronic response in transition metal dichalcogenides MX₂ (Mo,W:Se,S) layers

Abstract approved by:

Dr. José Valenzuela Benavides
Thesis Director

In this work we report the solid-state synthesis and characterization of bulk MoS_xSe_{2-x} in solid solutions by the chemical vapor transport method or CVT, for values 0 < x < 2 in $\Delta x = 0.2$ increments. The bulk series were analyzed by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), atomic force microscopy (AFM), x-ray diffraction (XRD), photoelectron spectroscopy (XPS), Raman, and photoluminescence (PL). The synthesized crystals showed two types of morphologies: hexagonal shaped platelets up to 50 μm in size, y agglomerates of smaller crystals. EDS analysis confirmed the expected stoichiometry for the series and an homogenous distribution of the chalcogen in the bulk. Raman spectra of the MoS_xSe_{2-x} series obtained for three different excitation energies revealed the E_{2g} y A_{1g} active peaks associated with pure bulk MoS₂ (x = 2) and MoSe₂ (x = 0), and a more complex behavior of vibrational modes for intermediate values of x. XPS measurements of the Mo-3d peaks showed a slight but noticeable shift towards lower binding energies as the Se/S ratio increased, whereas the Se-3d (S-2p) peaks also increased (decreased) as x \rightarrow 0. Moreover, XRD results clearly show a shift in the angular position of all diffraction peaks towards lower values, with an estimated increase of 5-6% of the interplanar distances as Se content increased in the solid solutions of the series. We demonstrate that a simple and direct relationship can be established between the characteristic Raman peaks and the value of x that can be useful for characterization of similar DMT bulk material, and that the CVT method produces high quality crystals as our multiple analytic technique show. Also in this work, we present results of the bidimensional TMD WSe₂ material in 1, 2, 3...layer form, as characterized by Raman and PL, and AFM as well. A strong light emission $\sim 1.61\text{eV}$ was assigned to the A exciton, that is strongly quenched for 2 or more WSe₂ monolayers. Furthermore we believed, that for the first time, we observed ripples present in the layered material that propagate vertically between 2 or more monolayers. At this moment, the origin of these ripples is unclear, but we believed that is due to the stress present in the layers developed during their growth. Finally, we report our results in the application of the wet-transfer method for TMDs and its effect in the quality of the layers obtained with the sole purpose of fabricating MoWS₂/WS₂ heterostructures. We also show our results in developing an alternative method of synthesizing TMDs via effusion cells, also known as Knudsen cells.

Keywords: Transition Metal Dichalcogenides, TMDs, MoS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂, Raman, XPS, XRD, PL, AFM.

Dedicatoria

*A mi madre Alma Luz,
que tantos días de sacrificios hallan valido la pena.*

*A mi hija Luz Abril,
naciste y creciste a la par de este trabajo, es más tuyo que mío.*

*A mi familia y amigos,
por enseñarme que la vida es un sinfín de anécdotas de alegría.*

*A mis maestros,
por contribuir cada uno a la construcción de mi ser.*

*“La física no lograra explicar la paciencia del universo,
pero puede intentarlo eternamente...”*

Agradecimientos

A CICESE por brindarme la oportunidad de hacer este trabajo de investigación que represento un reto profesional, académico y personal. Además, por el apoyo y la paciencia de comités académicos y administrativos que nunca dudaron en ayudar en mi superación a pesar de todo.

A CONACyT por el apoyo económico (No Becario:227066 CVU:297057) y por la beca Mixta otorgada para la estancia de investigación en PennState University.

Al proyecto PAPIIT-UNAM No.IN115420 por el apoyo para la realización de esta tesis.

Al apoyo constante del Dr. José Valenzuela Benavides a quien deseo manifestar mi más sincero y profundo agradecimiento por aceptar dirigir mi trabajo de tesis doctoral.

Al Dr. Néstor Perea López por todo el apoyo y enseñanzas, además de aceptar el llamado a la distancia de un interesado en los Materiales 2D.

A los miembros de mi comité integrado por el Dr. Francisco Mireles Higuera, Dr. Leonel Cota Araiza y Dr. Enrique Sámano Tirado, por todos los consejos y valiosas aportaciones durante mi trabajo.

A la Dra. Ana Laura Elías por todo el apoyo brindado, su excelente trato y enseñarme tanto en tan poco tiempo. Al Dr. Mauricio Terrones por la oportunidad de colaborar con su destacado grupo de investigación y apoyar mis actividades académicas en PennState y a la distancia.

A Isabel Pérez Monfort, Eloísa Aparicio, David Domínguez, Israel Gradilla y Eduardo Murillo por el apoyo técnico para este proyecto.

Al Dr. Wencil de la Cruz por todo su apoyo, Dr. D. Ruiz Tijerina por sus valiosas discusiones académicas, al Dr. Jesús Maytorena porque sin saberlo siempre me recomendó el libro adecuado.

A los académicos de CICESE y CNyN que han apoyado en mi trabajo, Drs. E. Cota, M. Herrera, J. Romo, C. López, A. Duran, S. Fuentes, K. Chauhan, F. Rojas, R. Machorro, J. Siqueiros, L. Viana, A. Huerta, V. Acosta, M de la Paz, Olaf, G. López, P. Negrete, T. Zepeda. El apoyo de L. Rosales, L. Osuna, A. Patrón, E. Avilés.

Prefacio

Los cristales llamados dicalcogenuros de metales de transición (DMTs) responden a la fórmula química MX_2 donde M corresponde a un metal de transición principalmente a Mo, W, y X a un calcógeno, principalmente Se, S. Este tipo de cristales tuvieron un auge en la investigación de los años 60s, obtenidos del mineral conocido como Molibdenita, principalmente por sus propiedades de lubricante en seco, gracias a su baja fricción se incorporaban en mecanismos aeroespaciales (además el MoS_2 es resistente a los ácidos y el oxígeno), también estos cristales destacan como catalizadores útiles en procesos de hidrosulfuración en petroquímicos. Después de muchos años el resurgimiento en la investigación de este tipo de cristales tiene como objetivo además otro interés, similar al grafito estos cristales presentan enlaces de Van der Waals en la dirección z, lo que los hace formar naturalmente capas delgadas de simetría hexagonal, el estudio teórico de dichas capas delgadas de manera individual dio origen a la idea de usar esas laminas como piezas fundamentales de construcción la incorporación en estructuras artificiales apiladas de baja dimensionalidad que funcionen como dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

La idea que origino este enorme salto en el estudio de los DMTs surge en el 2004 con los estudios de síntesis y propiedades del Grafeno por Novoselov y Geim, la ahora conocida “hazaña experimental” de la cinta engomada para la exfoliación y posterior observación de monocapas de átomos de carbono a partir de cristales de grafito pirolítico sorprendió al mundo por su sencillez, pero más allá de la curiosidad del método experimental el gran valor como descubrimiento científico se debe a la física que explica las extraordinarias propiedades del grafeno como material, esto valió el premio nobel de física en 2010, principalmente por la explicación de su comportamiento electrónico a nivel cuántico. El debate en la comunidad científica acerca de la existencia de nuevas propiedades en materiales similares no se hizo esperar y los interesantes trabajos en DMTs de Mak y Esplendiani en el 2010 revelaron la existencia de una señal de fotoluminiscencia extraordinariamente intensa en monocapas de MoS_2 , revelando así la relación entre número de monocapas y el comportamiento semiconductor de gap directo en TMDS, la baja dimensionalidad hasta el orden de capas triatómicas en DMTs represento un hallazgo importante que junto con el grafeno, el boroceno y el nitruro de boro hexagonal (hBN), prometían acceder a los niveles más ínfimos de control en nanoestructuras, dando origen todos a un conjunto de estructuras “laminares” o de capas conocido hoy en día como los materiales 2D. A partir de ese momento las publicaciones en el área se dispararon exponencialmente, haciendo del grafeno y los materiales 2D el más reciente “boom” en la física del estado sólido desde el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura critica. La visión idealizada de

dispositivos electrónicos fabricados con estructuras laminares como si fueran piezas de lego pronto se convirtió en una idea tan seria en el área de la física y química de estado sólido que a pesar de ser un reto extraordinario ya existen prototipos de dispositivos funcionales basados en TMDs y materiales 2D, sin embargo, como en toda área de investigación incorporar estos a la tecnología actual aún está en su fase de desarrollo temprano.

El presente trabajo de tesis se enfoca justamente en el estudio experimental de los principales materiales DMTs tanto en monocapas como en estructuras cristalinas laminares. Los experimentos aquí realizados tienen como principal motivación la generación de conocimiento que nos ayude a entender con resultados concretos cual es la frontera que separa a los cristales de una y varias capas de los cristales considerados como de bulto, encontrar una metodología que nos ayude a entender la incorporación de una impureza o defecto que se pueda controlar de manera sistemática para la incorporación de ingeniería de defectos en este tipo de cristales y relacionándolos con la modificación de propiedades físicas que se puedan utilizar en un futuro cercano en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos funcionales.

Rápidamente nos percatamos que la problemática del entorno químico y los detalles experimentales aquí presentados difieren de las idealizaciones teóricas que brindan expectativas altas a la mayoría de los lectores que se involucran por primera vez en esta área de investigación. Algunos de los temas de introducción al estado del arte y resultados experimentales aquí escritos ya han sido publicados, la primera contribución fue sobre el método de síntesis de CVD en el capítulo de un libro de Síntesis de Nanomateriales de la editorial CRC Press, la segunda contribución es el artículo del estudio de la evolución de las señales de espectroscopia en cristales impurificados del sistema $\text{MoSe}_2\text{-xS}_2$ en la revista de investigación Materials Research Express de IoP.

Este escrito se organiza de la siguiente manera: En el capítulo 1 se discutirá sobre las principales propiedades electrónicas y ópticas de los materiales DMTs, también se habla de las generalidades de las técnicas de síntesis, transferencia y análisis. En cuanto a síntesis se enfoca en la técnica de CVD, identificada como la técnica de síntesis de mayor relevancia en los últimos diez años de investigación para el crecimiento de monocapas cristalinas tipo MX_2 .

El capítulo 1 en su mayoría fue revisado para su publicación en inglés en el capítulo de libro antes mencionado (CRC press), representa un estudio exhaustivo donde se revisaron más de 300 citas, esta experiencia nos ayudó a entender a fondo sobre crecimiento de estos cristales via CVD. La técnica CVD

y sus variantes representan la parte medular de una serie de experimentos realizados por otros grupos de todo el mundo para la obtención de muestras de la calidad estequiométrica y cristalina deseadas. La escritura de este capítulo llegó en un momento clave en este trabajo (Pandemia COVID19).

En capítulo 2 que corresponde a el segundo manuscrito publicado se muestran los resultados del experimento de síntesis y caracterización del sistema $\text{MoSe}_{2-x}\text{S}_2$, donde se estudia de manera completa y bajo diferentes técnicas experimentales de análisis el papel que juega el calcógeno en la modificación estructural para una matriz tipo MX₂ donde el metal de transición es el Mo y se sustituyen diferentes proporciones controladas de átomos de Selenio intercalados con azufre en diferentes porcentajes.

En el capítulo 3 se muestran los resultados de la técnica de transferencia en húmedo para la creación de una heteroestructura artificial de una bicapa de $\text{MoWS}_2/\text{MoS}_2$, se detallan los pormenores del método y las dificultades que conlleva la preparación de una muestra de este tipo en el laboratorio, se hace énfasis en la técnica de AFM para el monitoreo de capas ultradelgadas. Aunque la técnica que se aprendió es novedosa en el país y relevante para el manejo de materiales 2D, los trabajos originales ya fueron reportados en la revista Nature Chemistry por Thomotaro et al., colegas colaboradores de PennState quienes nos entrenaron directamente.

En el Capítulo 4 se muestran resultados de los experimentos realizados en capas del sistema WSe_2 , es de relevancia el estudio pues presenta una serie de resultados novedosos en la región de crecimiento de las primeras intercapas entre 1-5 para estos cristales, los resultados coinciden con trabajos previos reportados en este sistema pero la calidad de las imágenes de AFM y el estudio de espectroscopia Raman permiten ver con detalle la formación de defectos cristalinos tipo tornillo, se reporta en esta tesis que el ángulo de giro en la región de las bicapas y tricapas da origen a efectos de corrugación en la superficie de los cristales, que son perceptible y medibles en la escala de 1-20 nm. El trabajo fue reportado en el congreso nacional de la SMF pero dada la a novedad de este fenómeno se siguen discutiendo los resultados, se está trabajando en la elaboración de un manuscrito para su publicación en este 2022.

Finalmente, en los anexos se encuentra miscelánea de la instrumentación desarrollada en este laboratorio que funciona como herramienta para la manipulación, medición y síntesis de materiales TMDs en CNyN UNAM. Aquí se presentan tres equipos principalmente: un sistema de síntesis de uso exclusivo para DMTs, un sistema de síntesis de nanoestructuras por unión de vapores diseño modificado de la técnica de tipo transporte físico de vapor (PVT) y una adaptación al ya existente

sistema de puntas micromecánicas desarrollado por el Dr. Valenzuela que permiten hacer análisis eléctricos con un multímetro digital.

Cabe destacar que al inicio de esta tesis el Laboratorio contaba con técnicas elementales que tuvieron que ser modificadas y optimizadas para la investigación en cristales de TMDs y otros materiales 2D. Aunque quedan muchas cosas por hacer y otras se quedaron fuera de esta tesis (por salud), en los años de trabajo que dieron origen a esta tesis el notable trabajo de mi asesor permitió que el laboratorio creciera en infraestructura para la manipulación y medición de muestras de materiales 2D, se adquirió gran experiencia experimental, entrenamiento y capacitación especializada certificada en diferentes técnicas. Estos resultados son la suma del esfuerzo colectivo de mis profesores, actuales colaboradores, técnicos, comités académicos y administrativos. A todos ellos reitero mi agradecimiento infinito.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Prefacio.....	vi
Lista de figuras	xii
Lista de tablas.....	xix
Capítulo 1. Introducción revisión de la literatura y presentación de objetivos dela tesis	1
1.1 Antecedentes sobre materiales tipo dicalcogenuros de metales de transición (DMTs)	1
1.1.1 Propiedades electrónicas.....	2
1.1.2 Propiedades ópticas.....	4
1.1.3 síntesis CVD.....	6
1.1.4 Exfoliación mecánica y transferencia en húmedo.....	11
1.1.5 Modificaciones estructurales.....	14
1.1.6 Principales técnicas de caracterización.....	19
1.2 Objetivos e hipótesis	28
1.2.1 Hipótesis.....	28
1.2.2 Objetivos.....	28
1.2.3 Objetivo general.....	28
1.2.4 Objetivos específicos.....	29
Capítulo 2. Síntesis y caracterización del sistema $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$.....	30
2.1 Depósito por transporte físico de vapor CVT	30
2.2 Resultados de cristalografía y morfología de cristales.....	31
2.3 Resultados de espectroscopia Raman.....	36
2.4 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones de rayos x XPS	40
2.5 Resultados de difracción de rayos x, XRD.....	41
2.6 Conclusiones.....	42

Capítulo 3. Fabricación de heteroestructuras de bicapa a partir de monocapas de cristales DMTs	44
3.1 El método de transferencia húmeda y la optimización para la preparación de muestras.....	44
3.2 El papel del PMMA en la contaminación de muestras transferidas.....	46
3.3 Caracterización de las transferencias por medio de AFM y SEM.....	49
3.4 Resultados de la fabricación de heteroestructuras	53
3.5 Conclusiones.....	55
Capítulo 4. Resultados sobre corrugaciones y defectos cristalinos en capas de WSe₂	57
4.1 Resultados de síntesis de cristales de Wse ₂ sobre Si.....	57
4.1.1 Crecimiento de monocapas de WSe ₂	57
4.1.2 Espectroscopia Raman y fotoluminiscencia (PL).....	58
4.1.3 Medición de cristales individuales por AFM.....	61
4.2 Modos laterales Raman, defectos cristalinos y corrugaciones en capas de WSe ₂	62
4.3 Análisis por microscopia de fuerza atómica de corrugaciones en WSe ₂	64
4.4 Conclusiones.....	68
Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas	70
5.1 Del Sistema MoS _x Se _{2-x}	70
5.2 De las corrugaciones de WSe ₂	71
5.3 De la transferencia de heteroestructuras.....	71
5.4 Conclusiones generales y trabajo futuro.....	72
Literatura citada	75
Anexos	83
Anexo 1 síntesis de DMTs por CVD (tabla de valores).....	83
Anexo 2 Microscopia de fuerza atómica AFM.....	88
Anexo 3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos x XPS.....	95
Anexo 4 Espectroscopia Raman.....	99
Anexo 5 Metodología de experimentos con PMMA.....	111
Anexo 6 Resultados Adicionales.....	113
Anexo 7 Micrográficas adicionales del sistema MoS _x Se _{2-x}	122

Lista de figuras

Figura		Página
1	Estructura cristalina tipo MX_2	2
2	(a) Estructura de red del MoS_2 y BP. (b) La estructura de la banda del MoS_2 monocapa y el borde de la banda de valencia y el borde de la banda de conducción están indicados por círculos rojos y azules. (c) Diferentes orbitales magnéticos momentos en los puntos K y K' en MoS_2 , que corresponden a la excitación / emisión de luz polarizada izquierda y derecha, respectivamente. (d) La estructura anisotrópica de la banda de BP, las flechas rojas y azules presentan la masa efectiva para las diferentes direcciones en el espacio de momento. (e) Alineaciones de bandas de semiconductores 2D en relación con el nivel de vacío. Las líneas de puntos indican los potenciales de reducción de H^* / H_2 , $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ y CO_2 . ²⁷ B. Peng, P. K. Ang, K. P. Loh, Nano Today (2015).....	3
3	(a) Diagrama esquemático de las redes hexagonales formadas para los átomos de Mo (W) y S (Se). Las brechas de energía ópticas están en las direcciones K y K' en el borde de la zona de Brillouin. (b) Espectro de fotoluminiscencia de una monocapa ML y de una bicapa BL de WSe_2 . (c) Diagrama de las reglas de selección ópticas que dependen de la dinámica de los valles cerca de los bordes de la banda. Los estados de espín electrónico se indexan con las flechas, se muestran para el WX_2 . En los valles K (K'), la transición óptica depende de la polarización de la luz a incidencia normal σ^+ (σ^-).....	4
4	(a) Procesos de transición óptica en una monocapa. (b) Espectros de reflectancia y PL de DMTs 2D en sustratos de cuarzo. La barra de escala indica el 20% absorción basada en los espectros de reflectancia. (c) La disociación de un trión en un excitón, junto con un electrón adicional en el nivel de Fermi en monocapas DMTs. (d) Espectros de PL de una monocapa MoS_2 en un sustrato h-BN a $T=10\text{K}$ con emisión de excitón (A) y trión (A).....	5
5	Diagrama esquemático de un sistema común de CVD para el crecimiento de DMTs en un horno tubular.....	7
6	Representación esquemática de las principales reacciones en CVD para el crecimiento de cristales DMT con estructura tipo MX_2 , donde X es el calcógeno en polvo, M el metal de transición ó su óxido en un crisol o previamente depositado sobre el sustrato.....	7
7	(a) Micrografía óptica de microcristales de MoS_2 crecidos sobre sustrato de silicio con 285 nm de SiO_2 por CVD (van der Zande et Al. 2013). (b) Espectro de fotoluminiscencia (PL) de una monocapa de MoS_2 . El zoom en la figura muestra picos típicos de Raman; (c) Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM de una isla triangular y su correspondiente patrón de difracción (insertado) (Lin et al. 2014). (d) Espectro Raman de un cristal triangular monocapa de MoS_2 , los	

	picos corresponden a los modos vibraciones de la red en el plano (modo E) y fuera del plano (modo A_1) (Lin et al. 2014).....	9
8	(a) Imagen óptica de un cristal de WS_2 crecido sobre Si con 300 nm de SiO_2 . Detalle: triángulo de WS_2 . (b) espectro de fotoluminiscencia PL del WS_2 para 1, 2, 3 monocapas y bulto (Cong et al. 2014). (c) HRTEM de una monocapa de WS_2 ; detalle: patrón de difracción del WS_2 (Gutiérrez et al.2012) (d) espectro Raman de una monocapa y el bulto de WS_2 usando un láser de excitación de 488 nm. Se muestra el corrimiento en las frecuencias de vibración para la monocapa y el bulto (Gutiérrez et al. 2012).....	10
9	Proceso de exfoliación mecánica usando cinta adhesiva.....	12
10	Diagrama esquemático de la metodología de transferencia en húmedo para DMTs	13
11	(a) Estructura atómica de la solución sólida $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ y curvas de la dependencia de la energía de sus transiciones ópticas (excitones A y B) con el contenido de S/Se de una monocapa [tomado de H. P. Komsa and A. V. Krasheninnikov (2012)] (b) Espectro PL de nanocapas de $WS_{2x}Se_{2-2x}$ para diferentes valores de x (0 a 1). El recuadro muestra la PL de un cristalito de la aleación [tomado de X. Duan, C. Wang et.al. (2016)].	15
12	(a) Diagramas esquemáticos de estructuras reticulares y su estructura de bandas correspondientes a grafeno monocapa, grafeno bicapa y grafeno bicapa bajo un campo eléctrico vertical. La brecha puede ajustarse por la magnitud del campo eléctrico aplicado. (b) Estructuras de bandas de MoS_2 den bulto hasta 1 monocapa (1L). Las flechas muestran las transiciones desde el borde de la banda de valencia hacia el borde de la banda de conducción de energía más baja [tomada de I.Song, Ch. Park y Ch. Choi (2015)].	17
13	(c) brecha de energía en función del grosor para diferentes materiales (Si, DMTs, BP). d) espectros de PL de monocapa y bicapa de MoS_2 , y su rendimiento cuántico de PL (1L-6L) (recuadro). [tomada de K.F. Mak, Ch. Lee, et al. 2010] Referencia de la figura 12b): I.Song, Ch. Park y H.Ch. Choi (21015)]. <i>RSC Adv</i> , 2015, 5, 7495.....	17
14	(a) Diagrama esquemático de grafeno ondulado. (b) mapa de espectroscopia túnel (STS) con resolución espacial de la densidad local de estados de nano-arrugas en grafeno. La imagen del recuadro es la imagen topográfica [tomada de Tapasztó et al (2012)]. (c) Imagen SEM de una nanoarruga en MoS_2	19
15	Diagrama esquemático de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido	20
16	Tipos de apilamientos entre capas en una estructura MX_2	22
17	Modos normales de vibración que se presentan en las estructuras tipo MX_2	23
18	Espectros Raman de WS_2 con (a) 488 nm y (b) 514.5 nm de excitación láser para 1L, 2L, 3L y espesores en bulto. La doble resonancia del 2LA (M) se puede ver solo para una monocapa con la longitud de onda del láser de 514,5 nm. (c) La dispersión del	

	fonon (izquierda) y densidad de estados (DOS) (derecha) para la monocapa de WS ₂	25
19	Perfiles de excitación Raman (REP) del modo E (cuadrados abiertos) y el modo A (triángulo sólido) de picos Raman en (a) monocapa, (b) bicapa, (c) tricapa y (d) MoS ₂ bulto. Los recuadros en (a) - (d) muestran un zoom en los datos en el rango de energía de excitación láser de 1.8 eV a 2.2 eV. Las curvas rojas representan el ajuste de los datos experimentales. (e) configuración atómica del modo normal, fonón A1g y los orbitales electrónicos de los excitones A y B. (f) Configuración atómica del modo E _{2g} y los orbitales electrónicos de los excitones C.....	26
20	Diagrama de crecimiento por CVT usando I ₂ como agente de transporte dentro del ampulla sellada.....	31
21	Imágenes SEM de los tipos de morfologías observadas para MoS _x Se _{2-x} . a)-b) tipo A, son granos formados por cristales apilados como se muestra en el panel dentro; c)-d) tipo B, forma de plaquetas hexagonales bien facetadas.....	32
22	Imágenes de microscopía de fuerza atómica de a) monocristal de MoS _{1.4} Se _{0.6} sobre sustrato de Si; b) una imagen ampliada de la zona definida en c), que es una imagen óptica; d) perfiles topográficos entre el sustrato y el borde del cristal (línea roja) y sobre la superficie misma del cristal (línea verde).	33
23	Imágenes de a) AFM, b) STM, y c) SEM de cristalitas de la composición de MoS _{0.8} Se _{1.2} . Tanto en AFM como en STM se visualizan claramente las terrazas de 1 a 2 monocapas de altura.....	34
24	Imágenes de un microcristalito MoS _{0.2} Se _{1.8} /SiO ₂ a) de SEM de electrones secundarios; b) espectro elemental determinado por EDS; y mapas de distribución elemental de (c) O, (d) S, (e) Mo, (f) Si, (g) Se y (h) mixto de Mo, Se y S.	35
25	Concentraciones de Mo, S y Se determinados por EDS de la serie MoS _x Se _{2-x} sintetizados por CVT.	36
26	a) Espectros Raman de la serie MoS _x Se _{2-x} (espectrómetro Jobin-Yvon T64000) con fuente de excitación de 514 nm; b) gráfica de desplazamiento de los picos Raman versus el contenido de Se/S	37
27	Espectros Raman de la serie MoS _x Se _{2-x} (espectrómetro Horiba LaBRAM) con las siguientes fuentes de excitación de luz láser, a) 1.96 eV (633 nm), b) 2.41 eV (514.5 nm) y c) 2.62 eV (473 nm). La variación en la intensidad de los picos se puede explicar por los efectos de resonancia según la energía de excitación.....	38
28	Espectros XPS de los DMT MoS _x Se _{2-x} . a) Las posiciones de Mo-3d _{3/2} y Mo-3d _{5/2} se desplazan ~0.5eV hacia energías de enlace más bajas cuando x→0 (MoSe ₂). El pico de S-2s disminuye con el contenido de S; b) pico centrado ~55eV compuesto de los fotoelectrones Se-3d _{3/2} y Se-3d _{5/2} . Su intensidad aumenta proporcionalmente al contenido de Se; c) espectro que muestra las contribuciones de los picos S-2p y Se-3p _{3/2} . Es notable la aparición de un hombro (flecha roja) en el espectro que contiene Se a partir de x=1.2.	40

- 29 a) Espectros de difracción (XRD) de los DMT $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$; b) detalle del pico correspondiente a los planos (006). En ambas figuras se aprecia el desplazamiento de los picos hacia ángulos menores (mayor distancia interplanar) conforme aumenta el contenido de Se ($x \rightarrow 0$); c) incremento relativo de las distancias interplanares de los planos (002), (006) y (008). Incremento promedio 5-6%, desde $x=2$ hasta $x=0$ 41
- 30 1) Fotografías de las muestras con cristales, 1) Método de cubierta por rotación, la gota (C) en azul (PMMA) se expande al rotar la base (A) cubriendo la muestra (B) como se muestra en la esquina superior derecha. 3) algunas muestras pasan por un ligero calentamiento para evaporar el excedente de solvente (50-70 °C), imagen demuestras en la plancha caliente y las imágenes de la esquina inferior derecha muestran superficie con un claro exceso de PMMA antes del lavado de acetona, en círculos rojos hay cristales, note que forma una capa con rugosidades del polímero (cuadro amarillo), mientras en la otra imagen con menos PMMA se localiza en una región de mancha amarilla de exceso de PMMA pero hay zonas limpias después del lavado de acetona que remueve la mayoría del polímero..... 46
- 31 Imágenes de sustratos con DMTs recubiertos con PMMA. a) MoS_2 , b) WS_2 ; c) bicapas $\text{MoWS}_2/\text{MoS}_2$, con residuos de PMMA d) MoS_2 dañado tras la sobreexposición al baño de acetona. Las imágenes c) y d) ya fueron tratadas con lavado de acetona, la imagen d) tiene un tiempo de lavado mayor donde ya casi no hay residuos de PMMA pero la acetona ataca químicamente a los cristales, dejando la muestra inservible para los propósitos de la preparación..... 47
- 32 Efecto de la capa PMMA a diversas temperaturas. a) PMMA/Si. b) PMMA/ SiO_2 . c) Residuos de PMMA /Si. En a) se denota la imagen del PMMA antes y después de su calentamiento rápido en la plancha (para evaporación de excedente de solvente). En b) Se denota el PMMA ya con calentamiento rápido y con un tratamiento térmico lento (con la idea de que los cristales transferidos se adhieran al sustrato). En c) se muestra la muestra después del lavado de PMMA con Acetona y posteriormente se vuelve a dar un tratamiento térmico lento. El procedimiento anterior desgasta los cristales y hace que sean pocas las muestras que sobreviven. Las transferencias que se logren en cambio tienen características de adherencia similares a las muestras prístinas 48
- 33 Micrografías de SEM de las transferencias de cristales DMTs a), b) y c) MoS_2 y d), e) y f) MoWS_2 . Se observa que en algunos de los cristales transferidos aparecen ralladuras o manchas, éstos pueden ser contaminantes de la película, gotas residuales o efectos de la abrasión producida al remover el PMMA..... 49
- 34 Imágenes de AFM (modo de *fuerza lateral*). a) y b) muestran monocapas de WS_2 , con un marcado daño superficial (grietas y agujeros); c) se muestra la monocapa de MoS_2 transferida, con residuos del polímero. Recuadro: la altura en los cortes topográficos que son del orden de 1 nm..... 50
- 35 a) Imagen topográfica de AFM de monocapas de MoS_2 transferidas; b) amplificación que muestra los residuos del polímero aun presentes; c) dos curvas del perfil topográfico de dos monocapas; d) imagen óptica del sustrato que muestra algunos

	triángulos transferidos. La mancha oscura es la sombra de la punta del AFM sobre el sustrato).	51
36	a) Imagen de AFM de una frontera de grano entre dos cristales de WSe ₂ , formando una trinchera entre ellos; b) crecimiento con orientación preferencial de WSe ₂ sobre hBN, el 84% de los cristales tienen la misma orientación [tomado de Zhang X, Zhang F, et al 2019]; c)–d) modelos de posibles orientaciones de dos cristales antes de coalescer. c) caso ideal; d) orientación opuesta (giro de 60°), formarían una frontera anti-fase; e) orientación aleatoria entre cristales, como el caso mostrado en a).....	52
37	a) heteroestructuras formadas por monocapas de MoWS ₂ y MoS ₂ ; b) imagen ampliada de la imagen en a). El cuadro blanco muestra la zona donde se localizan dos hojuelas traslapadas; c) heteroestructuras con contactos metálicos de Au fabricados por litografía para llevar a cabo mediciones eléctricas a cada hojuela individualmente, y a la heteroestructura. Por el daño que se observa en su superficie, el triángulo superior de DMT fue el transferido sobre el sustrato [imagen cortesía del Dr. Néstor Perea, PennState University].....	53
38	a) Imagen de AFM y b) de microscopía óptica de la región de traslape de dos hojuelas de DMT sobre sustrato de óxido de silicio. Se aprecia claramente los residuos del polímero de transferencia.	54
39	Transferencia de DMT en bulto sobre sustrato metalizado para su medición por STM. Se muestran imágenes de AFM, SEM y por microscopía óptica. Abajo, imagen de una microscopía de STM.....	55
40	a) imagen de SEM de WSe ₂ crecidos sobre SiO ₂ /Si. La forma dominante de los cristalitos es triangular con orillas serradas. b) imagen de emisión de PL de la misma zona. Los círculos señalan zonas donde creció una segunda capa de WSe ₂	59
41	Espectro de fotoluminiscencia (PL) de una monocapa de WSe ₂ crecida sobre sustratos de SiO ₂ /Si; a) y b) imágenes de la monocapa de SEM y PL respectivamente donde se tomó el espectro en forma puntual; c) estructura de bandas del WSe ₂ en monocapa (tomado de Roldán 2014).	59
42	Panel de imágenes del crecimiento a gran área (1cm ²) del WSe ₂ sobre SiO ₂ (a) imagen óptica (b) imagen de SEM a 2mm (macroescala) (c) señal de PL de cristales WSe ₂ de 20 micras y (d) Misma región por SEM.....	60
43	Espectro Raman del WSe ₂ , que muestra los modos E ¹ _{2g} ~250 cm ⁻¹ y A _{1g} (fuera del plano) ~253 cm ⁻¹ de una monocapa	60
44	Comparación de un cristal por a) AFM que muestra claramente un escalón debido al crecimiento de una segunda monocapa; b) microscopía óptica y c) de fluorescencia. La emisión proviene de la monocapa inferior del cristal, con la emisión a través de la segunda monocapa fuertemente suprimida.	61
45	a) Imagen de AFM del cristal hexagonal de WSe ₂ /Si-p de dos monocapas que forman el hexágono cada capa tiene ~1 nm de longitud y ~2,3 nm en el borde. (b) Área	

	observada en a) del cristal hexagonal completo, y (c) imagen de fluorescencia, que muestra el brillo típico proveniente de las orillas del monocristal.....	62
46	Espectros Raman de baja energía en capas de WSe_2	66
47	a) Imágenes de AFM de un cristal triangular de WSe_2 con varias capas, b) esquema del posible defecto tipo tornillo presentado en la micrografía de AFM; (c) zona central del cristal con aglomeración de varias capas; (d) imagen de mayor amplificación, mostrando corrugaciones sencillas y dobles.	67
48	a) cristal hexagonal de WSe_2 , con un crecimiento triangular en el centro, y sobre de él múltiples capas hexagonales; b) detalle de la zona centro del cristal, donde se aprecian las corrugaciones que se marcan en varias monocapas.....	67
49	a) y b), detalle de la morfología de las arrugas en WSe_2 . c) visualización tridimensional que muestra las alturas de las corrugaciones.	68
50	Potencial de Lennard Jones. Permite expresar las fuerzas intermoleculares entre punta y muestra en función de la separación entre ambas.....	89
51	Variaciones en el desfase entre la señal que hace oscilar al cantiléver (curva superior) y la oscilación real del mismo (curva inferior) originadas por heterogeneidades locales en las características de la muestra.....	92
52	Esquema tridimensional del sistema de AFM, micrografía d la punta “cantilever”	93
53	Diagrama de espejos para la calibración del fotodetector en nuestro laboratorio	94
54	Diagrama esquemático de un detector de XPS.....	97
55	Imágenes esquemáticas que muestran diferentes interacciones radiación-materia basadas en energías de radiación. Diferentes procesos de interacción como la fotoionización, la dispersión de Compton, los cambios en el nivel de electrones y la vibración molecular se pueden observar con diferentes energías de fotones.....	99
56	Esquema que muestra la transición de electrones durante el proceso de dispersión Raman. Cuando el fotón interactúa elásticamente con los materiales, la energía del fotón disperso es la misma que el fotón incidente y este proceso se denomina dispersión de Rayleigh. Sin embargo, cuando ocurre una dispersión inelástica, la energía del fotón disperso cambiará, lo que se denomina proceso de dispersión Raman	100
57	El espectro Raman consta de líneas Stokes y Anti-Stokes que tienen la misma distancia energética de la luz entrante y están ubicadas simétricamente alrededor el componente disperso de Rayleigh.....	103
58	Diagrama de Feynman del proceso Raman de un teléfono, que contiene tres Procesos. Un fotón excita un electrón y crea un par electrón-hueco.	105
59	Diagrama esquemático de la ruta óptica en el instrumento T6400 en el micro-Raman	108

60	Diagrama esquemático de la óptica interna en T6400.....	109
61	Diagrama esquemático del equipo Renishaw Invia Raman.....	110
62	Fotografías y esquema de la cámara de vacío utilizada.....	114
63	a) Fotografía de dos celdas de efusión posicionadas para dirigir sus vapores hacia el mismo punto; b) diagrama de la construcción de una celda de efusión	115
64	Diagrama de la posición de dos celdas de efusión y el portasubstratos dentro de la cámara. La fotografía muestra el arreglo de las celdas frente al portasubstratos en una de las pruebas realizadas en el crecimiento de DMT	116
65	La fotografía muestra la parte inferior de la cámara, donde se encuentran los pasamuros de corriente de los calefactores, de los termopares, y los pasamuros mecánicos giratorios para accionar los obturadores de cada una de las celdas de efusión. También se muestra una lista de las variables experimentales del equipo.....	117
66	Micrografía SEM de MoS ₂ con morfología de cristalitos aglomerados en forma de esferas. La diversidad de tamaños puede deberse a un gradiente de temperatura del sustrato o a un flujo de vapores no uniforme. (a) (b) y (c) diferentes tamaños de grano bajo mismas condiciones de cámara.....	118
67	Micrografía SEM de la formación de apilamiento en la dirección <i>c</i> , se muestra el diagrama esquemático de los planos de la estructura hexagonal.....	118
68	Izquierda arriba esquema de cables de alimentación de los motores eléctricos y sus grados de libertad para el movimiento en el plano XYZ; fotografía izquierda abajo muestra la estación de trabajo, que incluye microscopio óptico, estación Keithley, y computadoras; a) El controlador manual de los micromanipuladores; b) imagen óptica de las puntas sobre una región de interés, cubierta con monocapas de WS ₂ ; c) fotografía de un micromanipulador; d) equipo para mediciones eléctricas Keithley 2400.....	119
69	Curvas de corriente contra voltaje tomadas mediante las puntas micromecánicas tomadas de una superficie sobre un TMDs, se tiene un comportamiento tipo diodo de aguja.....	121
70	SEM de muestras de MoS _x Se _(2-x) para diferentes composiciones de <i>x</i>	122

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Tabla de datos CVD	85
2	Tabla de muestras transferidas.....	112

Capítulo 1. Introducción, revisión de la literatura y presentación de objetivos de la tesis

1.1 Antecedentes sobre materiales tipo dicalcogenuros de metales de transición (DMTs)

La idea visionaria de aprovechar el hallazgo de las propiedades del grafeno en combinación con otras estructuras bi-dimensionales (2D) similares se presentó en la comunidad científica como una opción a la solución a los problemas de reducción de tamaño de dispositivos electrónicos. Un gran avance se logra en 2004, cuando los físicos de la Universidad de Manchester Andre K. Geim, Konstantin S. Novoselov (Novoselov et al., 2004), y colaboradores obtienen experimentalmente grafeno, exfoliado a partir del grafito, y caracterizado como una capa bidimensional de espesor atómico de carbono. Las predicciones teóricas que se hicieron del grafeno han sido confirmadas: alta conductividad eléctrica y térmica, así como una excelente estabilidad química, entre otras. La investigación del grafeno como pionero de estos materiales bidimensionales ha evolucionado hasta convertirse en un campo vasto con un aproximado de diez mil artículos publicados cada año.

El grafeno es un solo un ejemplo de una amplia variedad de materiales bidimensionales conocidos como materiales “van de Waals” (vdW), caracterizados por su fácil exfoliación debido a la débil interacción entre sus capas (de ahí su nombre vdW), y que se perfilan como los compuestos ideales para integrarse en la tecnología actual, con propiedades físicas y químicas que permiten su ensamblaje por capas o uniones laterales en el mismo plano.

La mejor forma de abordar el problema es incorporando las tecnologías emergentes a la tecnología actual, al menos como primer paso en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos a escala nanométrica. De manera muy general esta idea puede parecer muy revolucionaria, pero detrás del uso de este tipo de estructuras se encuentra el reto tecnológico de superar la eficiencia de los dispositivos ya existentes basados en la tecnología del silicio y otros semiconductores como el GaAs.

En este contexto, existen otros materiales diferentes al grafeno que poseen comportamientos electrónicos diversos, por ejemplo, el nitruro de boro hexagonal (h-BN) y los óxidos de metales de transición son aislantes, el Bi_2Te_3 presenta un comportamiento ahora conocido como aislante topológico, los compuestos MoS_2 , WSe_2 presentan comportamiento de un semiconductor, el TiS_2 tiene comportamiento metálico, y el NbSe_2 se comporta como superconductor.

De los compuestos mencionados y que son el tema de esta tesis, son de especial interés los llamados dicalcogenuros de metales de transición (DMTs), con propiedades optoelectrónicas muy interesantes ya sea en su forma de monocapa, bicapa, o multicapa (bulto). Aunque la llamamos monocapa (la mínima estructura cristalina estable), su estructura está realmente formada por tres capas atómicas, dicalcogenuro-metal-dicalcogenuro, como se muestra en la Figura 1. En el plano x-y los enlaces son fuertes del tipo covalentes entre el metal de transición (W, Mo, Nb) y el calcógeno (S, Se, Te), mientras que en la dirección z son mucho más débiles del tipo van der Waals.

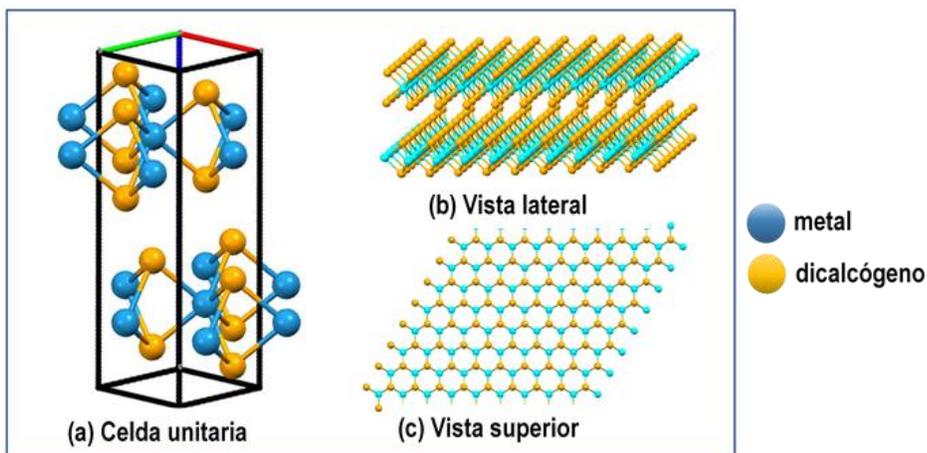


Figura 1 Estructura cristalina tipo MX_2

1.1.1 Propiedades electrónicas

En el año 2010 dos grupos de investigación lograron aislar y medir los espectros de fotoluminiscencia (PL) de manera independiente en cristales microscópicos de MoS_2 exfoliados mecánicamente. Ambos grupos informaron la existencia de una fuerte emisión de PL proveniente de las regiones más delgadas del cristal. Esto representaba un resultado contradictorio que reveló una transformación de la estructura de bandas del MoS_2 , convirtiendo al material de un semiconductor de badgap indirecto a uno de badgap directo justo en límite de diferencia entre la región más gruesa del cristal y la monocapa (Mak et al. 2010; Splendiani et al. 2010)(Mak et al., 2010; Splendiani et al., 2010). Resultados similares se reportaron poco después para monocapas sintetizadas por la técnica de *depósito de vapor químico* (CVD) de WS_2 (Gutiérrez et al. 2013)(Elías et al., 2013), WSe_2 , (Huang et al. 2014) y $MoSe_2$ (Wang et al. 2014).

Como se muestra en los trabajos de W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, J. D. Lee (2012)(Lopez-Sanchez et al., 2014; Yun et al., 2012) y A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine (2011), la estructura de bandas

de los DMTs 2D difieren considerablemente de los cristales en bulto. Cuando el material se vuelve lo suficientemente delgado para alcanzar el grueso de la monocapa, la estructura de bandas se ve modificada y pasa de ser un material con brecha en energía indirecta a uno con brecha de energía directa. La estructura de la red y la estructura de bandas en una monocapa de MoS₂ se muestran en las Figuras 2(a) y 2(b), respectivamente.

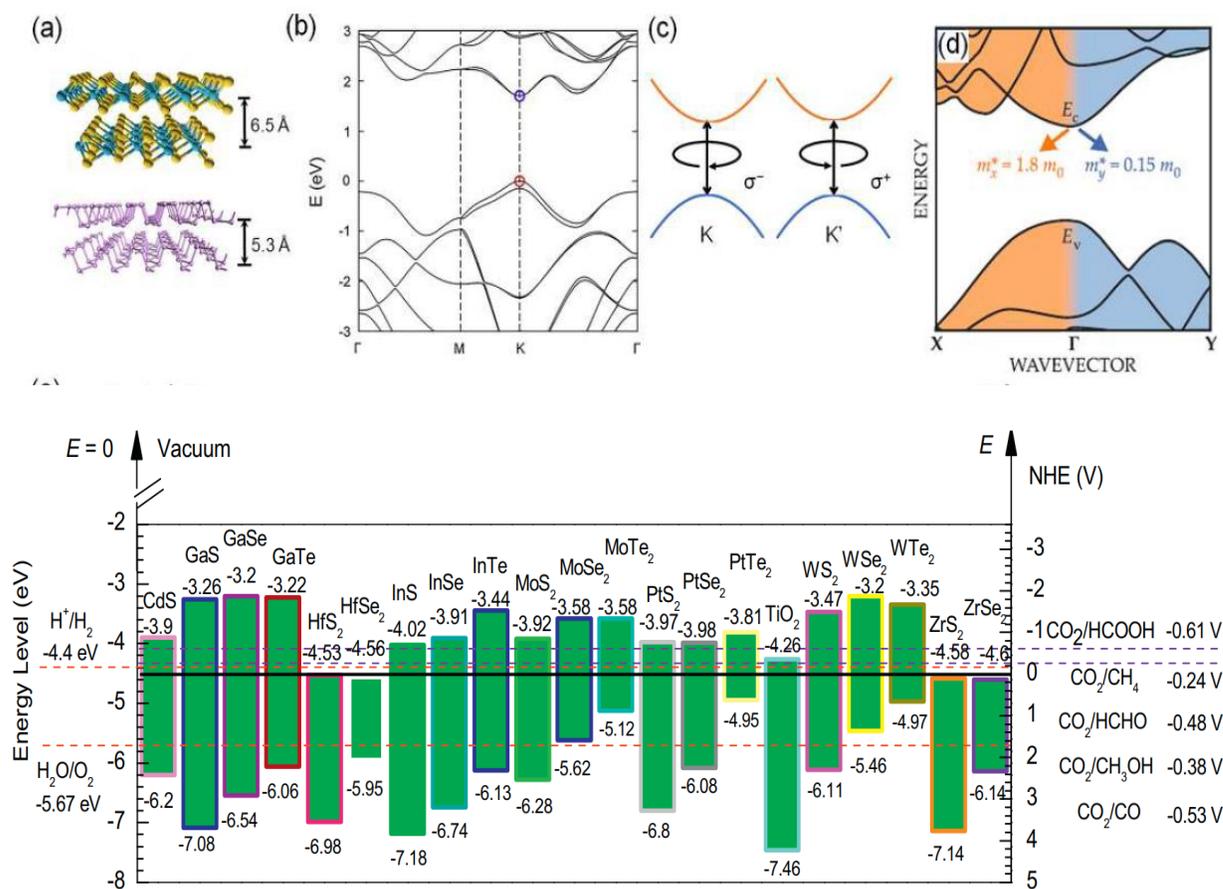


Figura 2 (a) Estructura de red del MoS₂ y BP. (b) La estructura de la banda del MoS₂ monocapa y el borde de la banda de valencia y el borde de la banda de conducción están indicados por círculos rojos y azules. (c) Diferentes orbitales magnéticos momentos en los puntos K y K' en MoS₂, que corresponden a la excitación / emisión de luz polarizada izquierda y derecha, respectivamente. (d) La estructura anisotrópica de la banda de BP, las flechas rojas y azules presentan la masa efectiva para las diferentes direcciones en el espacio de momento. (e) Alineaciones de bandas de semiconductores 2D en relación con el nivel de vacío. Las líneas de puntos indican los potenciales de reducción de H⁺ / H₂, H₂O / O₂ y CO₂.²⁷ B. Peng, P. K. Ang, K. P. Loh, Nano Today (2015).

En algunos otros semiconductores 2D, como ReS₂, F. Liu, S. Zheng, X. He, et al. se reportan características debidas a la anisotropía (Thakar et al., 2018). Un resumen de las alineaciones de bandas de los semiconductores 2D se muestra en la Figura 2e) (Xinming Li et al). Seleccionando la alineación de banda adecuada (es decir, tipos I, II y III) entre semiconductores 2D, con la intención de vislumbrar que tipo de aplicaciones podrían ser logradas(Cao et al., 2018).

1.1.2 Propiedades ópticas

Investigaciones recientes del grupo de M. Ugeda, A. Bradley, et al, “*Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor*” (2014)(Tongay et al., 2013) reportan desde el punto de vista óptico que la estructura de bandas proporciona información interesante (Figura 3). En los bordes de la banda de conducción y valencia, la orientación del espín electrónico es bloqueado con el grado de libertad conocido como pseudoespín de valle, lo que da como resultado reglas de selección ópticas quirales, i.e. las transiciones ópticas de borde de banda en el valle K se acoplan a luz polarizada tipo σ^+ cuando incide luz a incidencia normal, mientras que las transiciones en el valle K' se acoplan a luz polarizada σ^- ver Fig. 3(c).

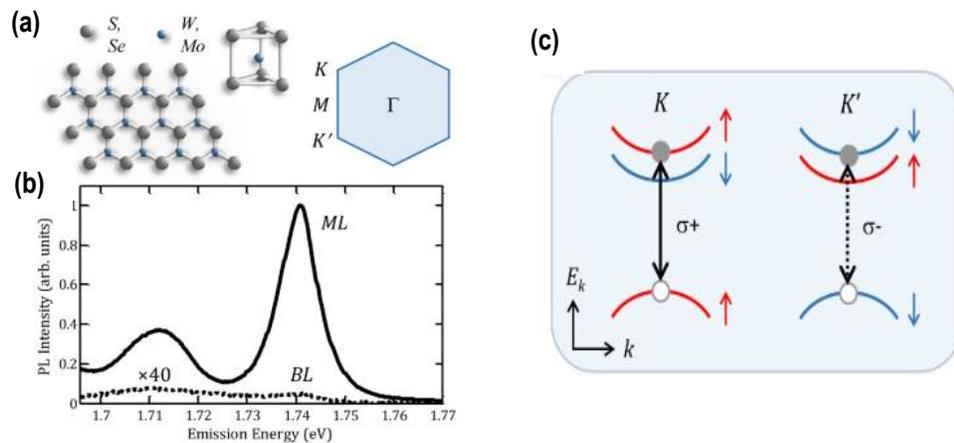


Figura 3. (a) Diagrama esquemático de las redes hexagonales formadas para los átomos de Mo (W) y S (Se). Las brechas de energía ópticas están en las direcciones K y K' en el borde de la zona de Brillouin. (b) Espectro de fotoluminiscencia de una monocapa ML y de una bicapa BL de WSe_2 . (c) Diagrama de las reglas de selección ópticas que dependen de la dinámica de los valles cerca de los bordes de la banda. Los estados de espín electrónico se indexan con las flechas, se muestran para el WX_2 . En los valles K (K'), la transición óptica depende de la polarización de la luz a incidencia normal σ^+ (σ^-).

Como reporta, A. H. Castro Neto, K. Matsuda, et.al. (2014) para semiconductores DMTs en forma de monocapas hay dos picos de emisión (Figura 3b) característicos que puede ser detectado en PL y espectros de absorción óptica (reflectancia) que corresponden a las transiciones excitónicas A y B asociadas con la separación inducida por acoplamiento espín-orbita (SOC) en el borde de la banda de valencia, ver Figura 4. Según los trabajos reportados por G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla (2011) los excitones A y B una monocapa de MoS_2 corresponden a 1.8 y 2.0 eV, respectivamente. Al aumentar el espesor de película MoS_2 , se observa un ligero desplazamiento hacia el rojo en los picos de

los excitones A y B (20 meV) que se detectan debido al hecho de que la banda prohibida directa de MoS₂ depende débilmente del grosor.

En materiales DMT los pares electrón-hueco forman excitones fuertemente unidos con un radio de Bohr de ~ 1 nm y una energía de enlace de ~ 500 meV, un orden de magnitud mayor que los semiconductores convencionales [B. Zhu, X. Chen, X. Cui, "Exciton binding energy of monolayer WS₂" (2015) y J. Ross, S. Wu, et al "Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor" (2013), K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. Mak, H. Zhao, and J. Shan, "Tightly bound excitons in monolayer WSe₂" PRL (2014)(Lopez-Sanchez et al., 2014; Zhu et al., 2015)]. Para monocapas de MoS₂ y WS₂, M. Bernardi, M. Palummo, J. C. Grossman (2013) reportan que la tasa de absorción de la luz solar puede ser entre 5% -10%, y que muestra un orden de magnitud mayor al de los semiconductores tradicionales como Si y GaAs.

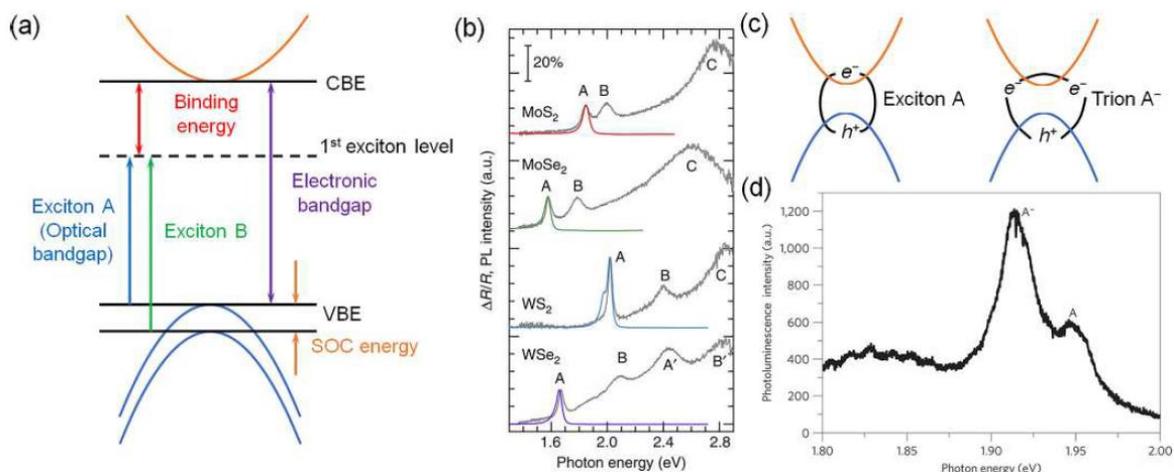


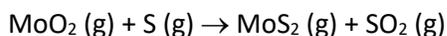
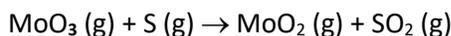
Figura 4. (a) Procesos de transición óptica en una monocapa. (b) Espectros de reflectancia y PL de DMTs 2D en sustratos de cuarzo. La barra de escala indica el 20% absorción basada en los espectros de reflectancia. (c) La disociación de un trión en un excitón, junto con un electrón adicional en el nivel de Fermi en monocapas DMTs. (d) Espectros de PL de una monocapa MoS₂ en un sustrato h-BN a T=10K con emisión de excitón (A) y trión (A).

A través de PL y espectros de absorción óptica en DMTs, ver figura 4(b), se pueden detectar el cambio entre los picos asociados al excitón y trión. Los llamados triones son cuasi-partículas conformadas de un excitón (par electrón-hueco) unido a un electrón, o visto de otra manera, el trión es una cuasi-partícula cargada negativamente que consiste en dos electrones y un hueco, ver figura 4(c), y presentan por tanto energías de enlace mucho más grandes (18 meV para la monocapa de MoS₂) comparado con el semiconductor en bulk, que hace la transición debido al trión (A) claramente observable, como se reporta en los trabajos de K. F. Mak, K. He, C. Lee (2013)(Mak et al., 2010).

1.1.3 Síntesis CVD

La técnica de CVD consta de una cámara de reacción (horno tubular) que confina los vapores de los precursores volátiles que reaccionan químicamente sobre un sustrato. Los vapores químicos generalmente son transportados por un flujo controlado de gas inerte a lo largo de la cámara hacia el sustrato. Las variables del experimento CVD incluyen la elección de los precursores químicos, el flujo del gas de transporte y su presión, la presión parcial de los reactivos, la temperatura de crecimiento, la duración de la reacción y la elección del sustrato. En las condiciones adecuadas, el resultado es el crecimiento de sólidos cristalinos en la superficie del sustrato. El diagrama esquemático de la Figura 5 representa quizás el sistema CVD más básico que se puede utilizar para sintetizar DMT de una sola capa. Las temperaturas de síntesis generalmente están entre 700-800°C.

De la gran cantidad de reportes recientes, podemos resumir la síntesis en dos rutas principales: el llamado crecimiento en un paso, y el crecimiento en dos pasos (Bosi 2015). El crecimiento en un solo paso significa que los precursores gaseosos del calcógeno (X) y del metal de transición (M) reaccionan dentro de la cámara a la temperatura de formación adecuada para obtener MX_2 como producto final (Liu, Zhang, et al.2012; Wang et al.2012; Wang et al. 2013). La siguiente reacción es típica en la síntesis de MoS_2 de un solo paso:



El crecimiento en dos pasos requiere del metal o su óxido metálico depositado previamente sobre el sustrato como película delgada (por PVD, pulverización catódica u otra técnica), que posteriormente se expone (dentro del reactor CVD) a los vapores del calcógeno a alta temperatura para formar el compuesto MX_2 . La Figura 6 ilustra las diferentes configuraciones de CVD que se pueden utilizar.

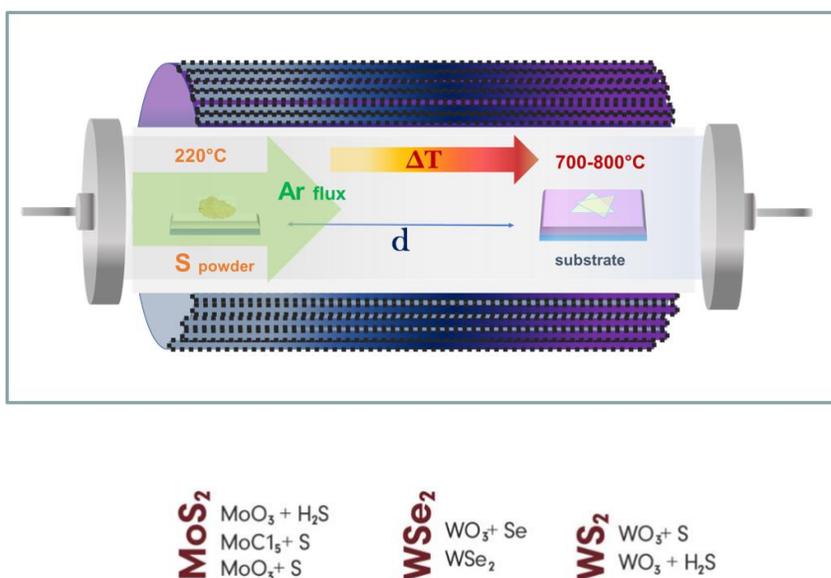


Figure 5. Diagrama esquemático de un sistema común de CVD para el crecimiento de DMTs en un horno tubular.

Después de muchos años de investigación sobre la síntesis de DMTs por CVD, los parámetros de crecimiento están ahora bien establecidos, aun así, seguirlos al pie de la letra no garantiza un resultado exitoso. Por ejemplo, cuando se utiliza el óxido del metal de transición como el precursor del metal, en la síntesis de WS_2 o WSe_2 se requiere de mayor temperatura de crecimiento, comparado con MoS_2 o MoSe_2 . Por otro lado, los flujos de gas y las masas de reactivos iniciales son bien conocidos (consulte la Tabla 1).

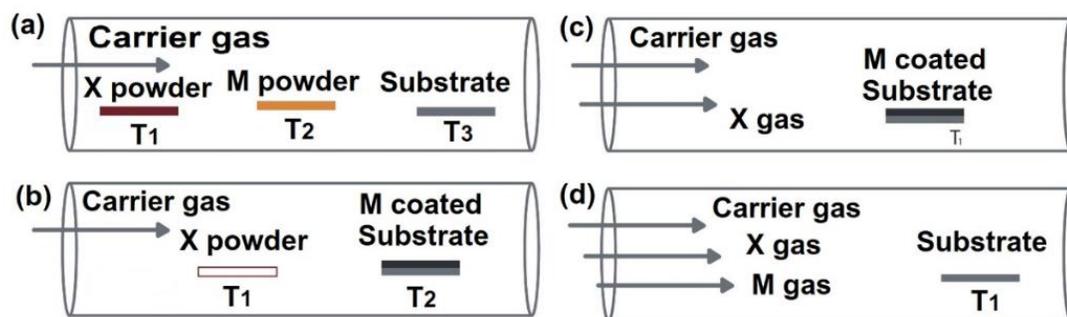


Figura 6 Representación esquemática de las principales reacciones en CVD para el crecimiento de cristales DMT con estructura tipo MX_2 , donde X es el calcógeno en polvo, M el metal de transición ó su óxido en un crisol o previamente depositado sobre el sustrato.

MoS₂

El MoS₂ fue el primer semiconductor sintetizado por la técnica de CVD en forma de monocapa y el más estudiado hasta ahora (Zhan et al. 2012; Lin et al. 2012; Wang et al. 2012; Shi et al. 2012).

Se realiza generalmente a presión atmosférica en un horno tubular, colocando una cantidad predeterminada de polvo de azufre en un crisol a una distancia de 10 y 25 cm del centro del horno, en una zona de menor temperatura.

En el centro del horno se coloca el polvo de MoO₃ y los sustratos de SiO₂/Si. La temperatura se eleva lentamente a 750 ° C (<200°C para el azufre), mientras que los vapores de azufre son transportados corriente abajo por el gas de arrastre (Ar, H₂, H₂S, N₂, según sea el caso) para así reaccionar con los vapores de MoO₃ (Wang et al. 2012).

En la configuración de dos pasos descrita anteriormente, el precursor de tri-óxido de molibdeno en polvo se reemplaza por una película delgada del mismo óxido de 1 a 5 nm de espesor previamente depositada sobre el sustrato.

Los átomos de azufre reaccionan con los átomos de molibdeno hasta que el metal se consume en la reacción, liberando oxígeno en el proceso como producto secundario (Lee et al. 2012).

Los cristales obtenidos por este método varían en tamaño según los parámetros de crecimiento: formando islas en el sustrato que generalmente no llegan a tocarse entre sí a medida que crecen los cristales. Para espesores de película > 5 nm los cristalitas pueden llegar a cubrir el sustrato y traslaparse (ver figura 7).

Otro parámetro que tiene un efecto definitivo sobre la forma del cristal pero que es difícil de controlar es la relación de concentración de átomos de Mo/S en el sustrato durante el crecimiento, ya que esta razón define cuál de las facetas del cristal crecerá más rápido.

Se obtiene un cristal de forma hexagonal cuando la relación Mo:S es aproximadamente uno, mientras que cualquier desproporción en ambos sentidos favorece el crecimiento de cristalitas en forma triangular (Wang et al. 2013).

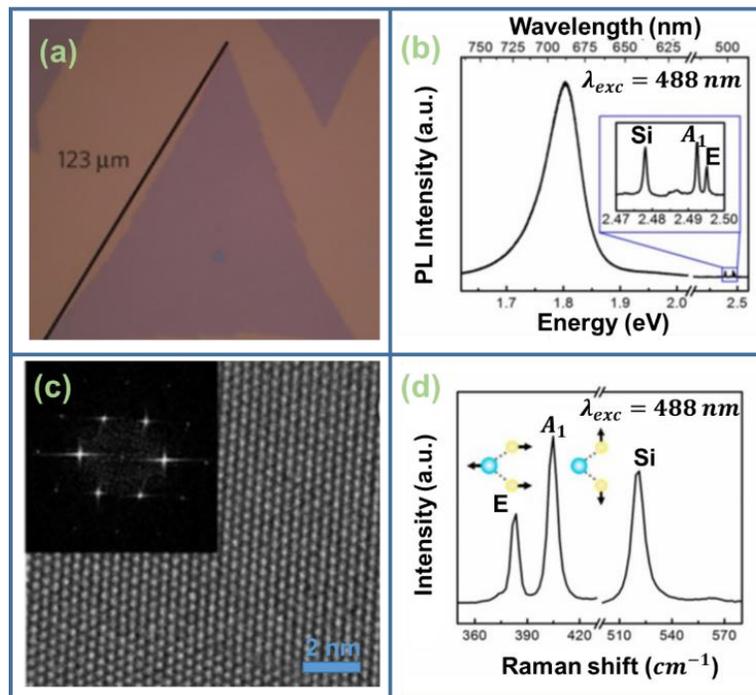


Figura 7 (a) Micrografía óptica de microcristales de MoS₂ crecidos sobre sustrato de silicio con 285 nm de SiO₂ por CVD (van der Zande et Al. 2013). (b) Espectro de fotoluminiscencia (PL) de una monocapa de MoS₂. El zoom en la figura muestra picos típicos de Raman; (c) Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM de una isla triangular y su correspondiente patrón de difracción (insertado) (Lin et al. 2014). (d) Espectro Raman de un cristal triangular monocapa de MoS₂, los picos corresponden a los modos vibraciones de la red en el plano (modo E) y fuera del plano (modo A₁) (Lin et al. 2014).

WS₂

En algunos de los primeros reportes relacionados al WS₂ crecidos por CVD se consideró un enfoque de dos pasos, al exponer una película delgada del metal de transición a alta temperatura a un vapor de azufre, en un proceso llamado sulfuración. Sin embargo, las temperaturas extremadamente altas requeridas para la evaporación de metales de transición como el tungsteno y el molibdeno, con puntos de fusión de 3422°C y 2623°C respectivamente, presentan una seria limitación. Por otro lado, el uso del correspondiente óxido metálico como WO₃ ofrece una alternativa viable para depositar térmicamente estos materiales como fuente de metal de transición (Gutiérrez et al. 2013). El punto de fusión de WO₃ es significativamente más bajo que el W puro, de esta manera, las películas delgadas de óxido evaporadas sobre sustratos de SiO₂ / Si (~ 10 Å de espesor de óxido) proporcionan tanto el precursor como los centros de nucleación para el crecimiento de la monocapa de WS₂. Este proceso generalmente se realiza a temperaturas cercanas a los 800 °C y produce triángulos WS₂ de 170 μm de lado, como se muestran en la Figura 8 (Cong et al. 2014).

En la síntesis de un paso de monocapas de WS_2 en CVD, el polvo de WO_3 se coloca en el centro del horno a $950\text{ }^\circ\text{C}$. Un crisol que contiene azufre se coloca al borde de la fuente del flujo a una temperatura más baja ($\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$), mientras que los sustratos (SiO_2/Si , zafiro, etc.) se colocan en el otro extremo del flujo, después de la fuente del metal de transición a una temperatura más baja ($600\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$). El experimento se puede realizar a bajo vacío o a presión atmosférica utilizando Ar o N_2 como gas de arrastre. Con este método se han obtenido monocapas triangulares cristalinas de $200\mu\text{m}$ de ancho (Alharbi y Shahrjerdi 2016).

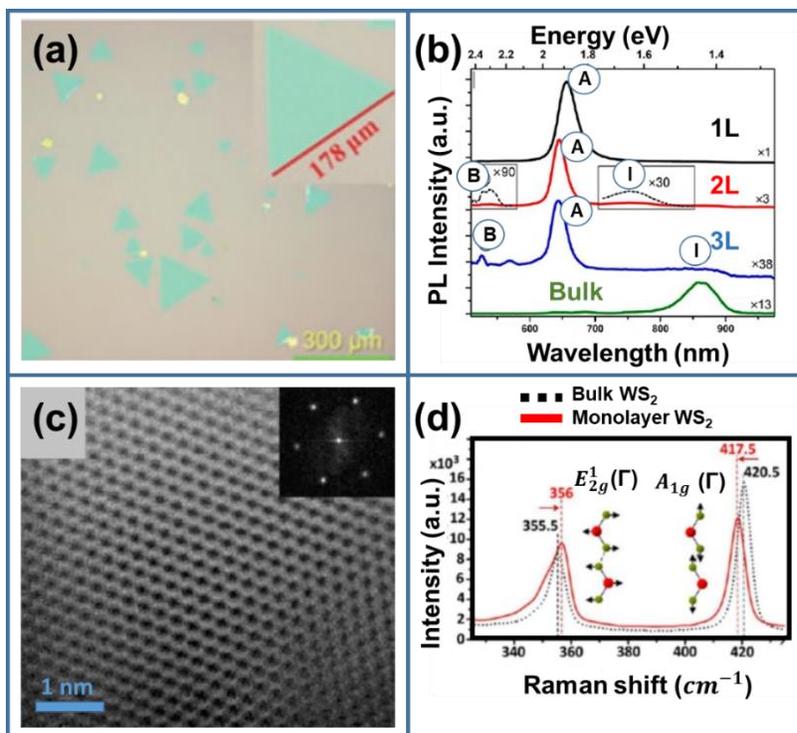


Figure 8. (a) Imagen óptica de un cristal de WS_2 crecido sobre Si con 300 nm de SiO_2 . Detalle: triángulo de WS_2 . (b) espectro de fotoluminiscencia PL del WS_2 para 1, 2, 3 monocapas y bulto (Cong et al. 2014). (c) HRTEM de una monocapa de WS_2 ; detalle: patrón de difracción del WS_2 (Gutiérrez et al.2012) (d) espectro Raman de una monocapa y el bulto de WS_2 usando un láser de excitación de 488 nm . Se muestra el corrimiento en las frecuencias de vibración para la monocapa y el bulto (Gutiérrez et al. 2012).

MoSe₂ y WSe₂

En la síntesis de CVD de monocapas (S-L) de $MoSe_2$, la selenización de MoO_3 tiene diferencias sutiles en comparación con la sulfuración en MoS_2 (Chang et al. 2014; Lu et al. 2014; Shaw et al. 2014). La temperatura y la mezcla de gases de arrastre Ar / H_2 (ver Tabla I) requieren un control preciso para obtener

selenuros con monocapas de área grande. Algunos procesos de selenización pueden proceder rápidamente a partir de temperaturas tan bajas como 550 ° C, lo que da como resultado cristales alineados verticalmente (Kong et al). Otros métodos reportados requieren temperaturas más altas y el uso de promotores de crecimiento ($WO_{2.9}MX$, $M = Na$ o K ; $X = Cl, Br$ o I ; Se a 270 ° C) que resultan en una mayor cobertura del sustrato (Xia et al.2014). Los cristales en monocapa de $MoSe_2$, pueden ser tan grandes como unos cuantos milímetros con buena calidad cristalina, incluso si se sintetizan a presión atmosférica utilizando sustratos de vidrio (Lu et al. 2014).

De manera similar, se han reportado trabajos de síntesis por CVD para monocapas de WSe_2 crecidas en sustratos de grafeno (Huang et al. 2014), zafiro (Zhang, Chiu, et al. 2014) y SiO_2/Si (Chen et al. 2014), con tamaños de cristal en el 200 rango de μm y gran área de cobertura (Li et al. 2015). Mencionamos estos trabajos ya que en ellos se destaca la importancia de la mezcla de gases en la eliminación de óxidos residuales. Además, es de particular interés tecnológico el logro de una orientación preferencial de crecimiento en los cristales de WSe_2 . Los cristales de forma triangular se orientaban con la ayuda de defectos nativos presentes en el sustrato de nitruro de boro hexagonal (h-BN) (Zhang, Zhang, et al.2019).

Cabe destacar que las muestras de compuestos de selenio son inestables en una atmósfera de oxígeno, además se puede producir SeO_2 que tiene efectos tóxicos y nocivos, por lo que requieren de un cuidado especial en el manejo adecuado de los vapores residuales.

1.1.4 Exfoliación mecánica y transferencia en húmedo

Exfoliación mecánica

La exfoliación mecánica (usando cinta adhesiva) de DMTs permite extraer de un cristal en bulto capas muy delgadas del mismo material, hasta el límite de una sola monocapa. Este método, aunque muy sencillo, no es escalable, sin embargo, puede proporcionar muestras de alta calidad, aunque pequeñas, para utilizarse en estudios de sus propiedades físicas tanto en DMTs como otros materiales 2D del tipo van der Waals. El grafeno como MoS_2 se aislaron por primera vez mediante este método. El procedimiento de exfoliación mecánica consiste en lo siguiente: el cristal en bulto, o en hojuelas se coloca con cuidado entre dos piezas de "cinta adhesiva" donde la pieza superior se separa suavemente, haciendo consecutivamente este ejercicio se obtienen cristales cada vez más delgados. Mediante este proceso las capas del cristal que

se desprenden y adelgazan después de exfoliaciones sucesivas se pueden transferir presionando la cinta suavemente sobre un sustrato. Finalmente, cuando la cinta se despega del sustrato esperamos que se hayan logrado transferir algunas capas, especialmente una que dentro de sus bordes contenga una monocapa la cual podría permanecer adherida al sustrato (Figura 9).

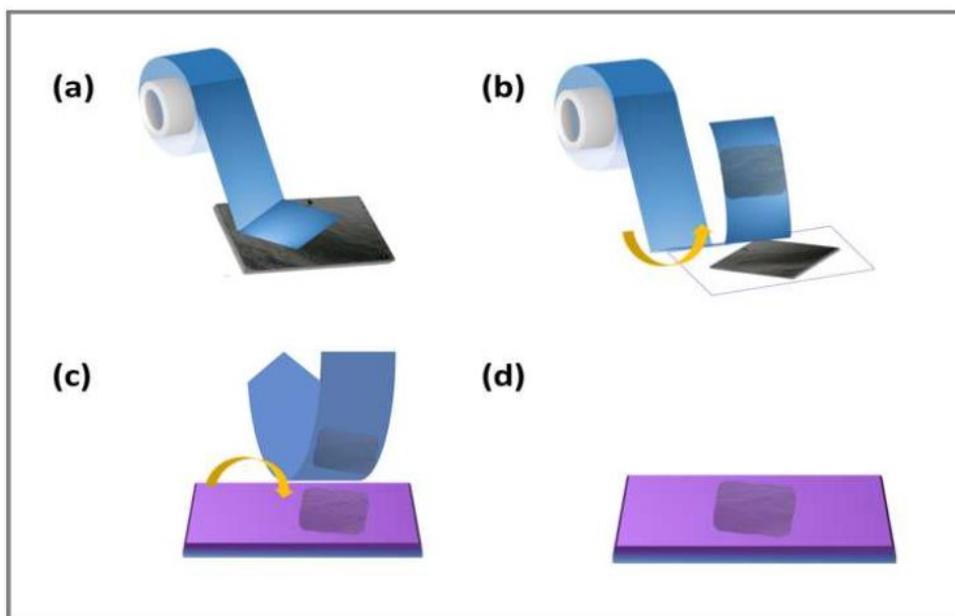


Figura 9. Proceso de exfoliación mecánica usando cinta adhesiva.

La monocapa de DMT transferida sobre el sustrato o los cristalitas crecidos directamente sobre él pueden observarse relativamente fácil por microscopía óptica en modo reflexión. La mejor manera de observarlos es sobre sustratos de Si que tengan una capa de SiO_2 de aproximadamente 300nm. A pesar de tener espesores de fracciones de nanómetros (tres átomos de espesor), la combinación del índice de refracción de la capa de óxido y del DMT producen un excelente contraste.

Desafortunadamente, después de sucesivas exfoliaciones la probabilidad de obtener monocapas con áreas grandes es baja. Además, el tamaño promedio de monocapas que se obtienen es de algunas decenas de micrómetros, esto lo convierte en un proceso considerado artesanal.

Transferencia húmeda

El ensamblaje de heteroestructuras de materiales 2D requiere de un método no destructivo y una transferencia eficiente. En el 2008, A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M. S. Dresselhaus, Z. Liu and J. Kong

reportaron el método de transferencia húmeda protegido por polímero, que ha sido ampliamente utilizado para la exfoliación mecánica y transferencia en materiales crecidos por CVD (T. Zhang et al., 2019).

El proceso completo se muestra en la Figura 10. Primeramente, se recubre el sustrato con el polímero PMMA (poli-metil-meta-acrilato) via *spin coating* a 4000 rpm para formar una capa de aproximadamente 50 nm de espesor. Posteriormente se sumerge el sustrato en una solución 7M de NaOH para atacar la capa de óxido de silicio que soporta los DMTs, provocando que la película de PMMA se desprenda y quede flotando en la solución. Después de varios lavados con agua desionizada, la película se "levanta" con otro sustrato limpio. El polímero se disuelve en un baño de acetona, para después lavar en alcohol y agua desionizada. Para una mejor remoción del polímero, el sustrato con los cristales de DMT se calientan en un horno a 300°C bajo un flujo de Ar/H₂ por 4hr. Se espera que haciendo pruebas con estos tratamientos térmicos cualquier residuo orgánico desaparezca. También un tratamiento térmico puede fomentar la adherencia de la capa transferida al sustrato y la desaparición de posibles burbujas en la interfaz.

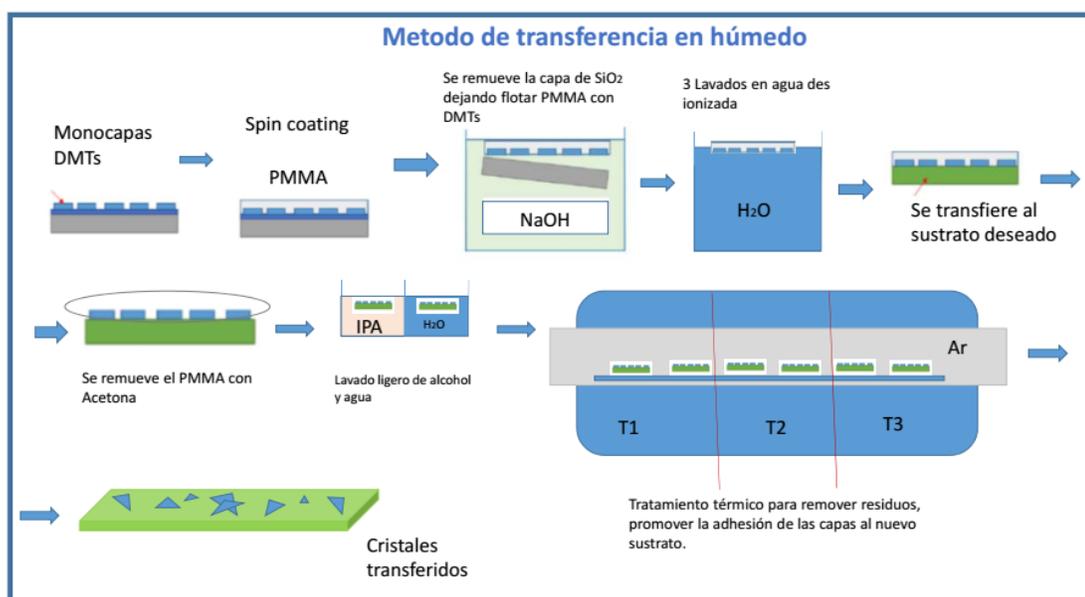


Figura 10. Diagrama esquemático de la metodología de transferencia en húmedo para DMTs.

En otro reporte de A. Pirkle, J. Chan et al. (2011) los autores mencionan que, aunque el método de transferencia húmeda es fácil, tiene la desventaja de dejar residuos contaminantes del polímero en la superficie de los DMT que afectan las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales, una situación poco deseable para microscopía de efecto túnel (STM), por ejemplo. Sin embargo, el método tiene la

ventaja de poder colocar un monocristal sobre otro a cualquier ángulo deseado. Otra desventaja según E. H. Lock, M. Baraket et.al. (2012), P. Zhang, L. Ma et. al. (2014) y A. Castellanos-Gómez, M. Buscema et al. (2014) son las arrugas irregulares y grietas que también son difíciles de evitar, es decir, la manipulación por transferencia daña físicamente las capas de DMT, lo que tiene un efecto negativo en los rendimientos eléctricos y optoelectrónicos de materiales 2D.

En este trabajo elegimos estudiar comparativamente el método de transferencia húmeda, con la finalidad de entender cuáles son las condiciones de una buena transferencia para heteroestructuras y los pormenores que conllevan a la contaminación de superficies, con el fin de poder observarlas por STM.

En resumen, la técnica de transferencia en húmedo combina una serie de pasos de ejecución manual que hacen de la experiencia un reto para la obtención de muestras de calidad, pero suelen perderse muchas muestras de monocapas. Sin embargo, la carrera continúa por encontrar métodos más eficientes en la transferencia de capas, como lo reportan A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M. S. Dresselhaus, Z. Liu, and J. Kong, 2008, para cristales *protegidos* por polímeros que han sido ampliamente utilizado para la exfoliación y transferencia en muestras de materiales crecidos por CVD.

1.1.5 Modificaciones estructurales

Las modificaciones estructurales en materiales 2D pueden provocar cambios significativos en sus propiedades físicas y a su vez afectar el rendimiento del dispositivo, por ejemplo: defectos en la red, dopantes, componentes, fases, el número de capas y su orientación relativa, tensión y corrugación a nanoescala. A continuación, se describen algunos de estos efectos.

Defectos e impurezas

En investigaciones de F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov (2011) y A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima (2004) se reporta que los defectos puntuales y los defectos de línea son las imperfecciones de la red más importantes para materiales 2D, que se generan principalmente durante el proceso de síntesis y/o o en el post-tratamiento químico/físico. Estos defectos pueden ser observados y

caracterizados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), microscopía de túnel de barrido (STM), y por espectroscopia Raman. Cálculos teóricos también proporcionan información del comportamiento del material al presentarse la formación de dicha estructura (Rhodes et al., 2019).

Otros trabajos reportan que es posible aumentar la fotoluminiscencia en monocapas de MoS_2 a través de ingeniería de defectos, i.e., con la adsorción deliberada de oxígeno en la estructura cristalina usando irradiación de plasma de oxígeno [H. Nan, Z. Wang et al. (2014)].

Soluciones sólidas

Variaciones en la composición del material 2D puede modificar el valor de la brecha de energía de una manera casi continua y controlada, similar a los semiconductores en bulto. Los cálculos teóricos por DFT reportados por H. P. Komsa and A. V. Krasheninnikov (2012) mostraron que en soluciones del tipo $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ es posible variar la energía de emisión de las transiciones ópticas (brecha de energía) variando el valor composicional x (Figura 11a). Los resultados experimentales de X. Duan, C. Wang et al. (2016) también demostraron que pueden “sintonizar” o ajustar al gusto las propiedades ópticas y electrónicas en nanocapas de la aleación $\text{WS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ variando la relación Se/S (ver Figura 11b). Este tipo de *soluciones sólidas* o también llamadas *aleaciones* de DMTs en bulto fueron objeto de estudio en el presente trabajo de tesis por varias técnicas, como se reporta más adelante.

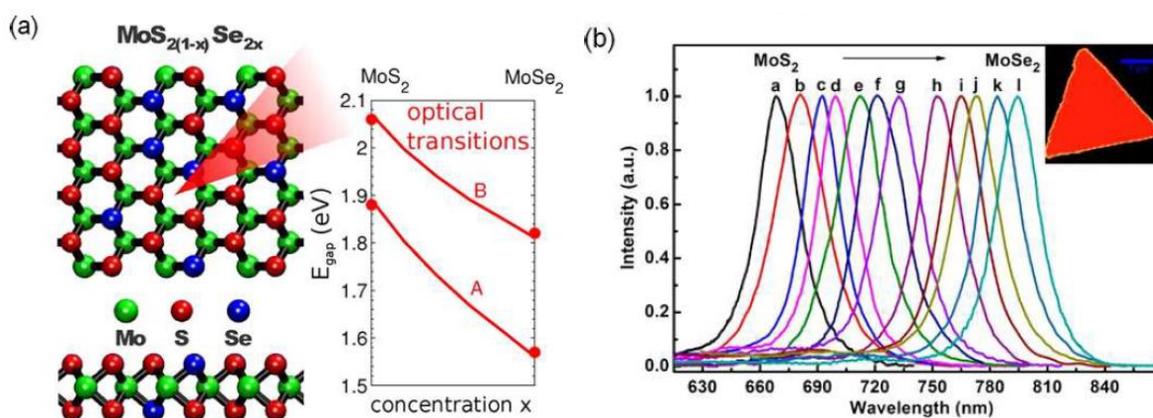


Figura 11 (a) Estructura atómica de la solución sólida $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ y curvas de la dependencia de la energía de sus transiciones ópticas (excitones A y B) con el contenido de S/Se de una monocapa [tomado de H. P. Komsa and A. V. Krasheninnikov (2012)] (b) Espectro PL de nanocapas de $\text{WS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ para diferentes valores de x (0 a 1). El recuadro muestra la PL de un cristalito de la aleación [tomado de X. Duan, C. Wang et al. (2016)].

Número de capas

La estructura de bandas de materiales 2D depende en gran medida del número de capas debido al papel que juega la interacción vdW entre capas. Por ejemplo, en una monocapa de grafeno, la dispersión de energía cerca del punto de Dirac es lineal, provocando un comportamiento de semimetal con electrones comportándose como partículas sin masa. Sin embargo, en una bicapa de grafeno la relación de dispersión en el régimen de bajas energías es parabólico debido al acoplamiento de la capa intermedia con una bicapa de grafeno. Como explica K. S. Novoselov, et. al en (2006)(Novoselov et al.), aplicando un campo eléctrico externo a través de la dirección vertical de la bicapa de grafeno, se puede abrir una brecha de energía finita [ver figura 12(a)].

Similarmente para DMTs, el trabajo de K.F. Mak, Ch. Lee, et al. (2010) demostró que a medida que el semiconductor MoS₂ se diluye, le brecha de energía indirecta disminuye debido al acoplamiento entre capas, por los efectos de confinamiento cuántico.

Cuando el número de capas disminuye a uno, el intervalo de energía de la banda indirecta se vuelve más grande que la directa, lo que lleva a la transición de un material de brecha indirecta a uno de brecha directa. Otro ejemplo es el MoS₂, en bulto tiene una banda prohibida indirecta de 1.2 eV mientras la monocapa exhibe un bandgap óptico directo de 1.9 eV. Este efecto se muestra en la Figura 12b).

Excepcionalmente, las estructuras de banda de algunos otros DMTs (como NbS₂, ReS₂) con acoplamiento débil entre capas no cambian mucho con la modificación del espesor. La Figura 12(c) muestra cómo cambia la estructura de bandas como una función del espesor de la película en algunos DMTs, BP y Si ultrafino.

Está claro que el gran obstáculo es el efecto de ensanchamiento, se estima que en Si con grosor menor de 3 nm se puede empezar a considerar una nueva tecnología de los semiconductores 2D con relativamente pequeños bandgaps, pues son candidatos competitivos en tecnología ultra delgada y en dispositivos de baja potencia. Las investigaciones de PL proporcionan evidencia experimental para esta transición de banda prohibida de indirecta a directa.

La eficiencia en la luminiscencia de la monocapa MoS₂ puede alcanzar un valor cercano al 95%, mientras que en pocas capas (2-6 capas) de MoS₂ se detecta una disminución de tres órdenes de la eficiencia cuántica de PL ver figura 12(d).

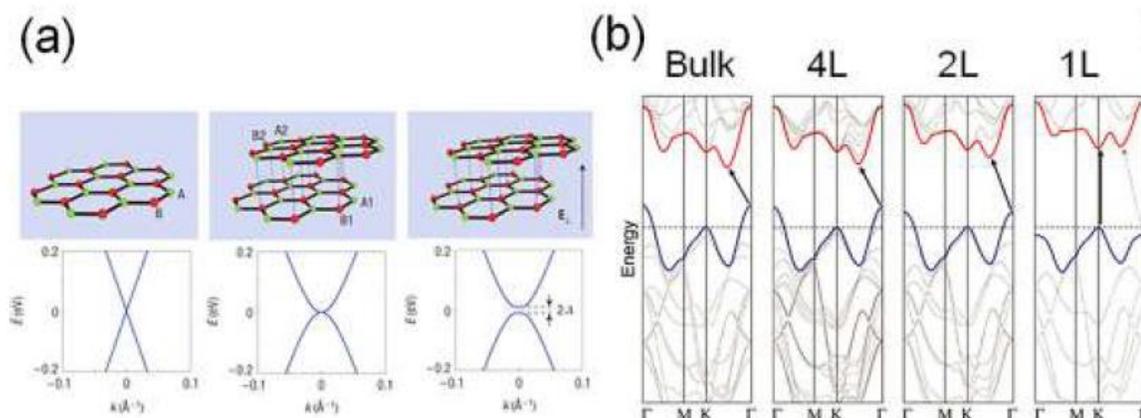


Figura 12. (a) Diagramas esquemáticos de estructuras reticulares y su estructura de bandas correspondientes a grafeno monocapa, grafeno bicapa y grafeno bicapa bajo un campo eléctrico vertical. La brecha puede ajustarse por la magnitud del campo eléctrico aplicado. (b) Estructuras de bandas de MoS₂ den bulto hasta 1 monocapa (1L). Las flechas muestran las transiciones desde el borde de la banda de valencia hacia el borde de la banda de conducción de energía más baja [tomada de I.Song, Ch. Park y Ch. Choi (2015)].

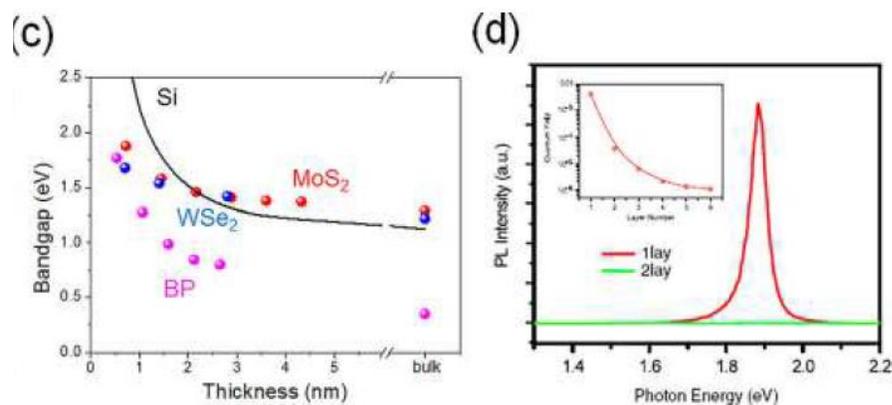


Figura 13. (c) brecha de energía en función del grosor para diferentes materiales (Si, DMTs, BP). d) espectros de PL de monocapa y bicapa de MoS₂, y su rendimiento cuántico de PL (1L-6L) (recuadro). [tomada de K.F. Mak, Ch. Lee, et al. 2010] Referencia de la figura 12b): I.Song, Ch. Park y H.Ch. Choi (21015)]. *RSC Adv*, 2015, 5, 7495

Corrugaciones

Las corrugaciones son un fenómeno distintivo de algunos materiales en bulto y otras nanoestructuras. Los materiales 2D exhiben corrugaciones superficiales (como ondulaciones y arrugas) debido a las fluctuaciones térmicas intrínsecas o procesos adicionales al ser transferidos a un sustrato. En particular,

J. C. Meyer, A. K. Geim, et. al (2007) reportan que estas características estructurales únicas influirían en sus propiedades eléctricas. En comparación las ondulaciones en el grafeno pueden existir espontáneamente por fluctuaciones térmicas intrínsecas. Estas corrugaciones de superficie han sido calculadas por A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson, en el 2007, concluyendo que dichas corrugaciones hacen que un cristal 2D se mantenga estable con una deformación finita fuera del plano. En general, la densidad de las ondulaciones depende principalmente de los defectos de línea y los defectos de borde.

Un caso bien estudiado, es sobre cómo los efectos de las ondulaciones en el grafeno inducen un desorden superficial que da como resultado zonas tipo trampas o “estancamiento” de electrones y huecos, por lo tanto, se pierde la homogeneidad de la carga espacial. Estas ondulaciones del grafeno conducen a la modificación del punto de Dirac con respecto al nivel de Fermi, observación reportada por V. B. Shenoy , C. D. Reddy , A. Ramasubramaniam, Y. W. Zhang, en un PRL del 2008. Por otro lado, los autores L. Tapasztó, T. Dumitrica, et al. (2012) presentan un mapa de la conductividad diferencial en rugosidades de grafeno sobre trincheras del sustrato que revelan la modulación periódica de la densidad local de estados coincide con la rugosidad topográfica, figura 14 (b).

Aunque las ondulaciones son una característica intrínseca del grafeno, también pueden ser suprimidas al depositarlo en sustratos atómicamente lisos como en el h-BN, de modo que el grafeno crecido con CVD puede producir una movilidad de portadores tan alta como $24\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. W. Bao, F. Miao et. al. (2009) y D. Yoon, Y. Son, et al. (2011) reportaron que las arrugas que nominalmente tienen una alta relación de aspecto en dos dimensiones, son aquellas que se forman principalmente durante la síntesis o procesamiento de materiales 2D.

Las arrugas también son fáciles de formar cuando los materiales 2D se transfieren a otros sustratos en el proceso de transferencia húmedo existen canales de drenaje de agua debajo de la película para que estas deformaciones fuera del plano puedan formarse a lo largo de los canales en el proceso de adhesión al sustrato. En la investigación de L. Gao, G. Ni, Y. Liu , B. Liu , A. H. Castro Neto , K. P. Loh se reportó en el 2014 que las arrugas en semiconductores 2D, como MoS_2 , pueden traer una tensión no homogénea y, en consecuencia, causan una disminución en la banda local directa. En esta estructura de banda tipo embudo con bandgap variable, se pueden producir excitones foto excitados derivados de las regiones de mayor tensión con banda prohibida inferior, para luego recombinarse emitiendo fotones con energía más baja el bandgap intrínseco del material.

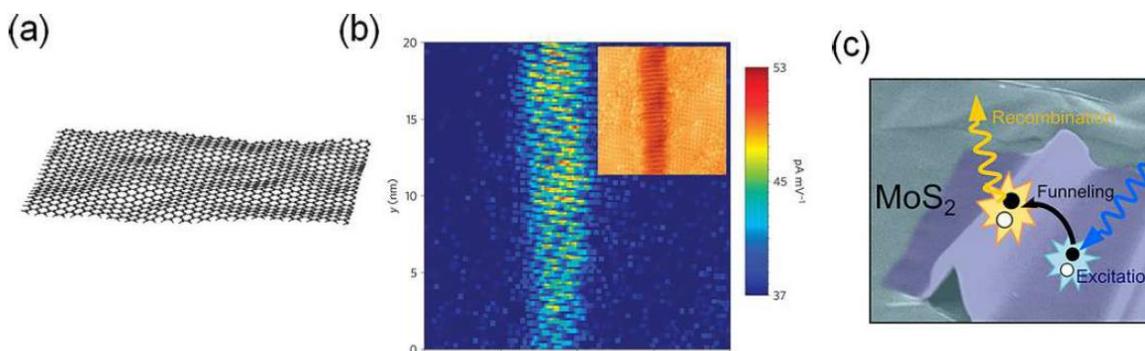


Figura 14. (a) Diagrama esquemático de grafeno ondulado. (b) mapa de espectroscopia túnel (STS) con resolución espacial de la densidad local de estados de nano-arrugas en grafeno. La imagen del recuadro es la imagen topográfica [tomada de Tapasztó et al (2012)]. (c) Imagen SEM de una nanoarruga en MoS₂.

1.1.6 Principales técnicas de caracterización

Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de Microscopía electrónica de barrido SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy* es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural de muestras sólidas. Se puede obtener una gran variedad de información morfológica, y de composición química de los DMTs. Destacando su elevada resolución (del orden de 1nm de profundidad) y gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. Para nuestro trabajo esta técnica permite estudiar morfología de los materiales, el tamaño de cristales, los estados de agregación, el estudio de la microestructura, si existe un cambio de composición y la visualización de capas finas e interfaces.

Para esta tesis la microscopía electrónica de barrido se realizó usando un campo de emisión de un equipo JEOL JEM-2100F operado entre los 5-13 kV. Las micrografías obtenidas se usaron para determinar la morfología y el tamaño de los cristales en bulto. Se depositaron hojuelas exfoliadas sobre sustratos de Si con una capa de óxido de 300 nm de espesor y también sobre cinta de carbón. También se estudiaron cristales diversos crecidos en monocapas por CVD.

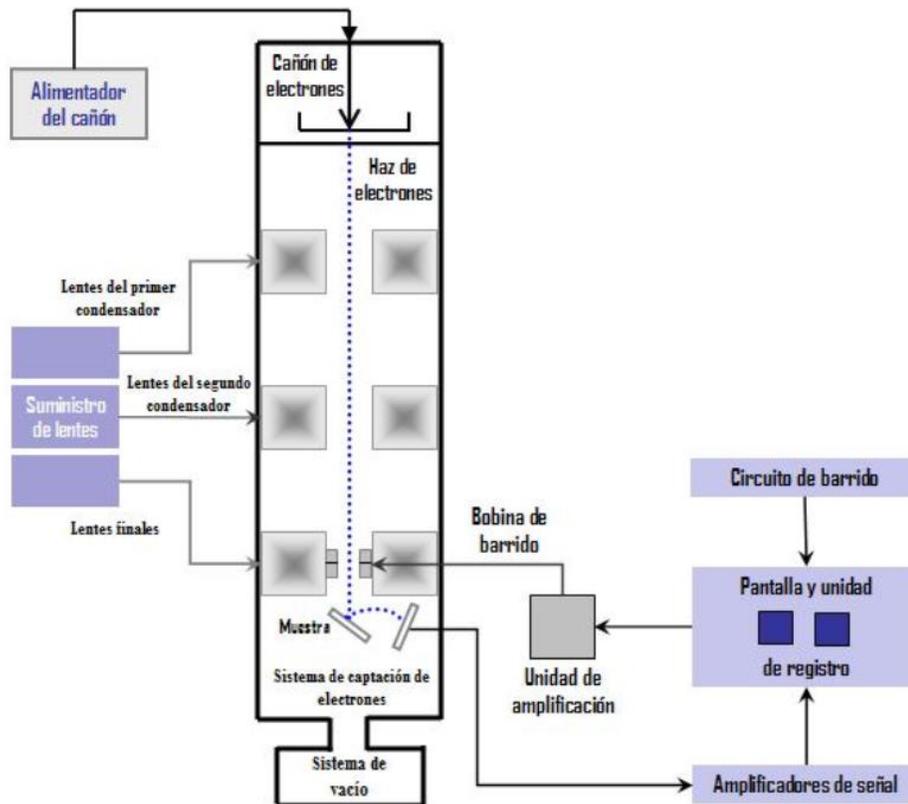


Figura 15 Diagrama esquemático de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido.

Dispersión de electrones secundarios (EDS)

La técnica utiliza los rayos X emitidos de la muestra durante el bombardeo del cañón de electrones para determinar la composición química del volumen analizado. Con esta técnica pueden ser detectada rápidamente la contaminación en la muestra, agregados cristalinos, se puede hacer un análisis de pequeños componentes en el material e identificar su fase y su distribución. Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones, los electrones son expulsados de los átomos que están la superficie de la muestra. La vacancia como consecuencia del electrón expulsado se llena por un electrón de la capa más externa, y un rayo-X es emitido para balancear la diferencia de energía entre los dos electrones.

El detector mide la intensidad de rayos-X emitidos contra la energía. La energía del rayo-X es característica de cada elemento del cual ha sido emitido. Con este análisis se obtiene un espectro de energía contra la

intensidad relativa de rayos-X detectada y las determinaciones para evaluar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en el volumen de la muestra.

Para espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y la distribución por medio de mapas elementales se usó analizador Oxford X-Max equipado con un detector de deriva de silicio X-Max (20 mm²) e INCA X-Stream 2 y software MICS (Oxford Instruments). La incertidumbre porcentual atómica de los elementos detectados correspondió a la desviación estándar (sigma) del cálculo del software INCA operado con una secuencia basada en estándares.

Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los Nanonewtons. Al rastrear una muestra con su punta, es capaz de registrar continuamente su topografía, el rastreo se hace con un cantiléver que es una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a una barra o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 µm. Para más detalles ver anexo 2.

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS)

En este trabajo se utiliza la espectroscopia de fotoelectrones de rayos x para hacer para hacer una comparación cualitativa de cristales de MoS_{2-x}Se_x de diferentes composiciones, se hizo un estudio general de diferentes muestras de acuerdo a su composición, y un análisis de alta resolución para las señales de átomos individuales de Se y S. El análisis de XPS se hizo con un espectrómetro de fotoelectrones de rayos x tipo PHOIBOS WAL equipado con una fuente de luz monocromática de radiación Al K α (1486.6 eV) (SPECS). Los efectos de carga en los espectros XPS se corrigieron usando el valor de la energía de enlace del pico de carbono 1s a 284.8 eV como referencia. Para una descripción más detallada del equipo y la técnica ver Anexo 3 XPS en la sección de apéndices.

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de interés fundamental para este trabajo de tesis por las implicaciones que conlleva en el estudio de materiales 2D en general y los TMDs en particular. La técnica aprovecha las resonancias entre la excitación de una fuente de luz láser con los modos normales de vibración de las moléculas del sólido, dichas resonancias satisfacen la condición de generación de picos en el espectro de acuerdo con la interacción luz materia. En esta sección nos enfocaremos en explicar cómo se usa la espectroscopia Raman para los TMDs del sistema cristalino MX_2 . Para una explicación detallada del fenómeno físico y las técnicas experimentales ver el Anexo 4 Espectroscopia Raman en los apéndices de esta tesis.

Para un cristal de tipo MX_2 existen diferentes tipos de apilamientos como se muestra en la figura 16. Considerando que una monocapa consta de un arreglo de tres átomos las vibraciones entre capas se representan de acuerdo con la distancia que existe entre los apilamientos. En la figura se describe la dirección C del cristal como la referencia de los modos de vibración intercapa. Los apilamientos 2H, 3R y 1T que se representan en la figura 16 b se clasifican según el alineamiento con el átomo vecino en la capa superior en dirección C. Esto se traduce a una nomenclatura que por simetría corresponde a reglas de paridad bien conocidas para estos sistemas cristalinos en la literatura y que aquí se enlistan según su dinámica vibracional en la figura 17.

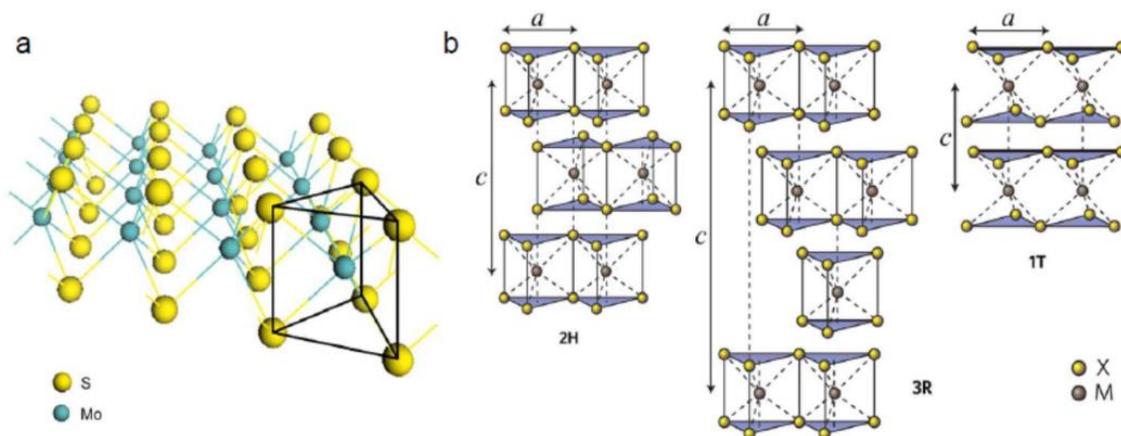


Figura 16 Tipos de apilamientos entre capas en una estructura MX_2

En términos de interacción con la radiación (ver Anexo Raman) la aproximación microscópica a la dispersión Raman y la dispersión Raman resonante son necesarias para explicar el análisis en TMDs, ya

que el enfoque macroscópico no cuenta con la suficiente resolución espectral, esto se explica porque al analizar la dispersión Raman de manera macroscópica los modos Stokes y los modos Anti-Stokes aparecen con la misma intensidad, lo que contradice los resultados experimentales comunes en esta técnica. Para comprender mejor la teoría de la dispersión Raman, se debe de aplicar un criterio más local, este es el llamado enfoque microscópico. En el enfoque microscópico se considera la excitación de un electrón para crear un par electrón-hueco (o excitón). En todos los casos, estos pares de electrones y huecos se forman y pueden interactuar con la red cristalina de los materiales. En los DMTs esto da origen a una serie de resultados derivados en casos según la dinámica local de la red, en la figura 16 se resumen esos comportamientos para MX_2 .

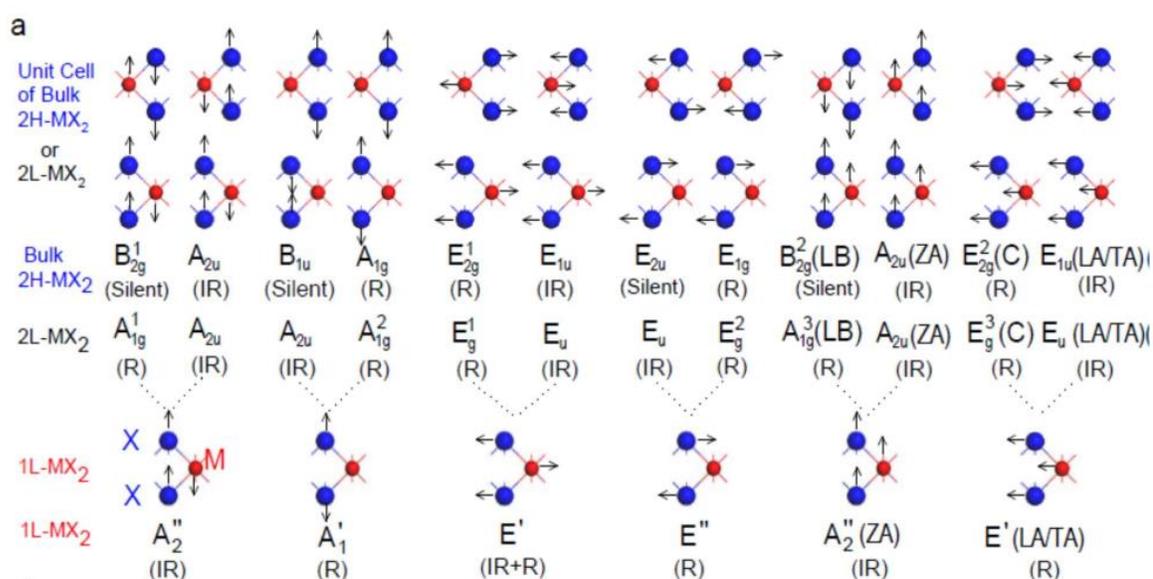


Figura 17 Modos normales de vibración que se presentan en las estructuras tipo MX_2

Efecto resonancia de dispersión Raman en DMTs

Para iniciar esta sección con un ejemplo comparativo que ayude a discernir la complejidad de las múltiples dinámicas de red descritas en la figura 17 utilicemos la monocapa de carbono de estructura hexagonal o grafeno, en la capa de grafeno todas las longitudes de onda del láser resuenan con la dispersión lineal de la estructura electrónica descrita por la teoría de banda (lo que permite que el modo 2D de segundo orden esté siempre en resonancia y que sea de mayor intensidad que el modo G de primer orden), pero en capas triatómicas la banda prohibida presente en los materiales de estructura MX_2 limita las condiciones de

resonancia a longitudes de onda específicas. Un ejemplo es el de la monocapa WS_2 , donde la energía de excitación láser de 2.41 eV (514.5 nm de longitud de onda) crea un efecto de resonancia Raman asociado con el modo acústico longitudinal en el punto M, LA (M), como se detalla en la figura 17.

Este modo de vibración se puede ver en la dispersión de fonones y en la correspondiente densidad de estados (DOS) en el punto M alrededor de 175 cm^{-1} . El espectro Raman para las capas 1L, 2L, 3L y WS_2 en bulto se muestran en la figura 18(a) y 18 (b) utilizando $\lambda = 488 \text{ nm}$ y $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ de longitud de onda de excitación láser respectivamente. Observemos que para $\lambda=488 \text{ nm}$, solo se pueden observar los modos E y A (Figura 18(a)).

Por otro lado, cuando un láser de longitud de onda de $\lambda=514.5 \text{ nm}$ se utiliza para iluminar la muestra (Figura19 (b)), la intensidad del modo Raman de segundo orden LA (M), o el 2LA (M), aumenta con la disminución del número de capas y alcanza valor máximo para la monocapa. La intensidad del modo 2LA (M) es aproximadamente el doble que el modo A para muestras en monocapa, lo que proporciona una precisión tipo huella dactilar para distinguirlas, tal es el caso de la monocapa WS_2 .

Desde el punto de vista teórico Berkdemir et.al. hicieron cálculos con teoría del funcional de la densidad y teoría de perturbaciones (DFT) para demostrar que, aunque las dispersiones de fonones del volumen y monocapa son similares para el WS_2 (Figura 19(c)) son similares, existe un cambio de brecha indirecta a directa cuando se adelgaza el cristal hasta una sola capa, creando así una condición de resonancia doble para el modo asociado a la LA (M) en $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

Esta condición se cumple si la energía del láser coincide con la energía de transición vertical directa en el punto K. Entonces, el electrón (o hueco) se dispersa a un estado electrónico cuasi-isoenergético con un momentum $\pm LA (M)$, para luego dispersarse con el momentum opuesto.

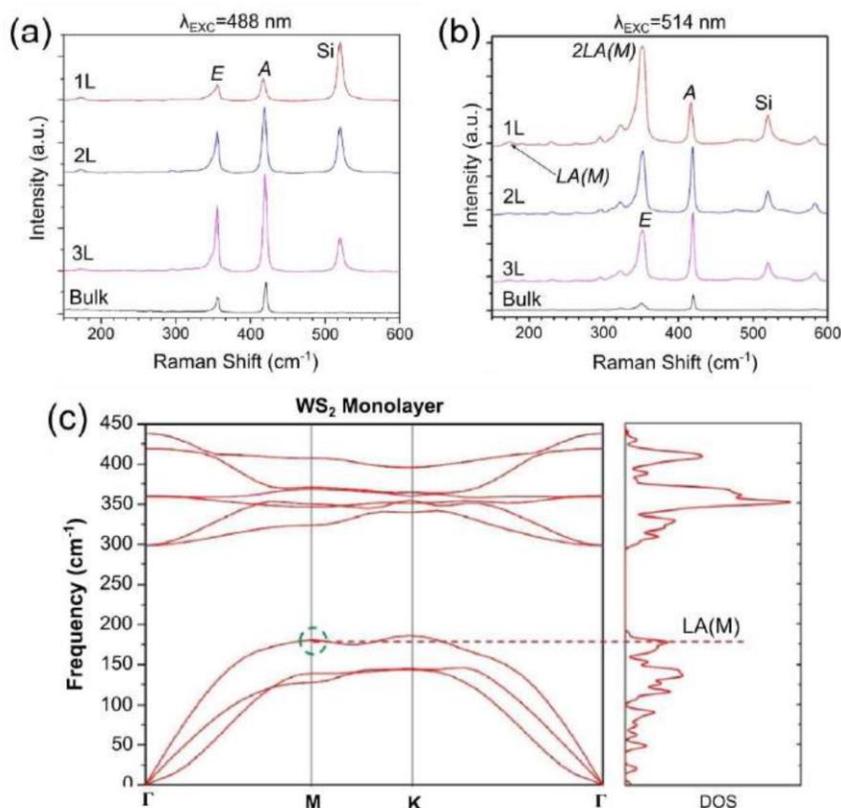


Figura 18. Espectros Raman de WS₂ con (a) 488 nm y (b) 514.5 nm de excitación láser para 1L, 2L, 3L y espesores en bulto. La doble resonancia del 2LA (M) se puede ver solo para una monocapa con la longitud de onda del láser de 514,5 nm. (c) La dispersión del fonon (izquierda) y densidad de estados (DOS) (derecha) para la monocapa de WS₂.

Estos efectos de la estructura electrónica y la dispersión de fonones de las monocapas de WS₂ se combinan para producir una forma fácil de identificar capas individuales de WS₂ con una longitud de onda de excitación láser de 514.5 nm.

Similar es el caso del MoS₂, Carvalho y su grupo de trabajo utilizaron 30 energías láser diferentes para medir el espectro Raman de 1L, 2L, 3L y bulto en muestras de MoS₂. Relacionando la intensidad de cada pico Raman con diferentes energías de excitación, se podría generar un “catalogo” con los perfiles de excitación Raman (REP) característicos como se muestra en la figura 19(a) a (d).

Los estudios previos sentaron las bases para identificar que energías de excitación laser mejoran las intensidades de los modos A_{1g} y E_{2g}. Hoy es conocido que la señal de los modos A_{1g} mejora cuando la energía de excitación del láser está cerca de 1.9 eV y 2.1 eV, en resonancia con los excitones A y B del MoS₂ (Figura 19(e)).

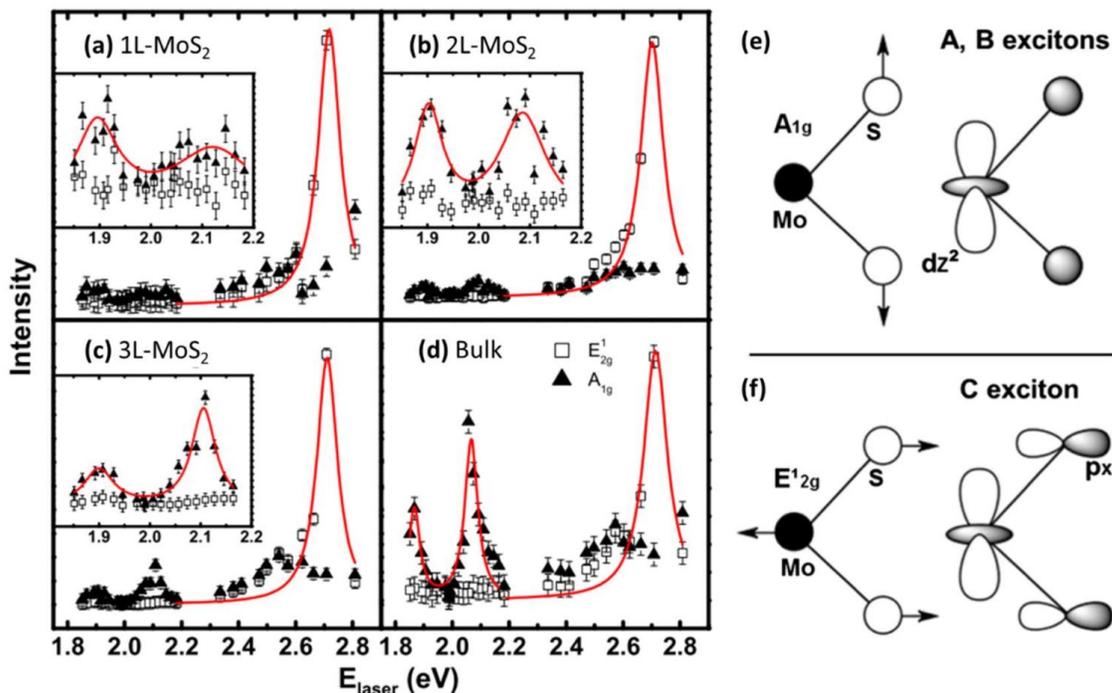


Figura 19. Perfiles de excitación Raman (REP) del modo E (cuadrados abiertos) y el modo A (triángulo sólido) de picos Raman en (a) monocapa, (b) bicapa, (c) tricapa y (d) MoS₂ bulto. Los recuadros en (a) - (d) muestran un zoom en los datos en el rango de energía de excitación láser de 1.8 eV a 2.2 eV. Las curvas rojas representan el ajuste de los datos experimentales. (e) configuración atómica del modo normal, fonón A_{1g} y los orbitales electrónicos de los excitones A y B. (f) Configuración atómica del modo E_{2g} y los orbitales electrónicos de los excitones C.

También es conocido que la mejora de los modos E_g² ocurre cuando el láser de excitación está cerca de 2.7 eV y se espera, por análisis de simetría que se acople a la interacción exciton-fonón, a esta resonancia se le identifica como el estado de excitón de alta energía cerca del punto Γ , para entenderlo visualmente asociándolo a la molécula ver las señales de los excitones C en la Figura 19 (f).

También se han realizado experimentos similares en otros materiales DMT como WS₂ y WSe₂, observando varias señales de interacción excitón-fonon, lo que indica que la espectroscopia Raman de resonancia es una herramienta muy útil para estudiar transiciones excitónicas e interacciones de excitones y fonones en materiales DMTs.

La anterior metodología es usada esta tesis, es así como logramos identificar los principales picos entre capas para WSe₂ y las estructuras de capas del sistema MoS_xSe_{2-x}.

Microscopía de fotoluminiscencia y fluorescencia

El fenómeno conocido como fotoluminiscencia PL se define como la emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica. La espectroscopia PL es un método no destructivo que se utiliza para estudiar las propiedades óptica de un material. Un fotón de mayor frecuencia y energía incide sobre la muestra. Para una monocapa de WS_2 , por ejemplo, se incide con una excitación laser de 532 nm, los fotones incidentes hacen que los electrones del material se exciten a un nivel de energía más alto, superando su banda prohibida. Después de esto, el electrón se someterá a procesos de relajación.

La relajación a través de la banda prohibida emitirá un fotón, que es observado por el detector de PL. Midiendo el número de cuentas de los fotones recibidos con un fotodetector se traza una curva de intensidad en la región asociada a la longitud de onda de emisión, a esta función de intensidad contra longitud de onda se le conoce como un espectro de fotoluminiscencia. Por otro lado, la Fluorescencia ocurre cuando el fotón está dentro del rango de absorción del material, el fotón excitará al electrón a un estado de mayor energía. Entonces, el electrón liberará energía a través de fotones producido además por otras transiciones como vibraciones. El fotón emitido por el electrón cuando vuelve a descender por la banda prohibida presenta un fenómeno remanente de producción de luz en ausencia de irradiación.

En microscopía de fluorescencia, la imagen óptica del se toma de la fluorescencia en lugar de un gráfico de intensidad. Esto nos ayuda a visualizar qué puntos o regiones de las capas de DMTS hay monocapas, en este caso en particular por ejemplo la hojuela de WS_2 emitirá mayor fluorescencia en las regiones más delgadas.

Para las imágenes ópticas y fluorescentes se usó un microscopio Carl Zeiss Axio Imager. Para la fotoluminiscencia y algunas medidas de Raman para diversas muestras de WSe_2 y WS_2 de frecuencia ultrabaja, se usó una excitación de 532 nm en un equipo Horiba LabRam HR Evolution Vis-NIR optimizado, con escaneo de sonda AIST-NT. Los espectros se tomaron en su mayoría con una potencia láser de $47 \mu W$ durante 1 s, acumulada 10 veces. Además, también se hicieron experimentos donde se realizó fotoluminiscencia bajo excitación de 488 nm con el equipo Renishaw confocal Raman, con espectros potencia láser de $10 \mu W$ durante 10 s, acumulada 5 veces.

1.2 Objetivos e hipótesis

1.2.1 Hipótesis

“Las modificaciones estructurales producidas en la síntesis de materiales DMTs tipo MX_2 (M: Mo, W; X: S, Se), tales como defectos-cristalinos, impurezas controladas o ángulos de apilamiento entre monocapas de heteroestructuras producirán efectos que se verán reflejados en las propiedades físicas del material y estos cambios podrán ser cuantificados mediante técnicas experimentales de uso común en el área de las nanociencias”

1.2.2 Objetivos

Para poder llevar a cabo la comprobación de esta hipótesis se plantea en el siguiente párrafo un enunciado que describe cual es el objetivo general que se persiguió durante el tiempo de realización de este doctorado. Posteriormente seccionaremos el objetivo general en objetivos particulares con la firme intención de especificar en pasos claros la metodología de esta investigación. También si fuera el caso, sirva la lista de objetivos como parámetro de comprensión de las razones que motivaron la elección y distribución de temas en los capítulos de esta tesis.

1.2.3 Objetivo general

“Sintetizar y caracterizar al nivel de las monocapas las estructuras tipo MX_2 (con M: Mo, W; X: S, Se) y encontrar mediante técnicas experimentales la relación que existe entre la modificación controlada del entorno local de las diferentes especies atómicas presentes en la matriz cristalina y el cambio en alguna de sus propiedades físicas. “

1.2.4 Objetivos específicos

Los objetivos específicos que determinan la realización del objetivo general se enlistan a continuación.

- a.- Encontrar las condiciones experimentales que permitan crecer monocapas y multicapas de estructuras MX_2 (M: Mo, W; X: S, Se) por medio de técnicas de CVD.
- b.- Identificar una metodología experimental que permita hacer una variación controlada de los parámetros que influyen en la síntesis química de monocapas.
- c.- Promover el apilamiento de estructuras artificiales vía método húmedo.
- d.- Fabricar heteroestructuras que permitan estudios de caso para diferentes materiales tipo MX_2
- e.- Controlar la estequiometría de especies diluidas mediante la impurificación química de los reactivos.
- f.- Producir esfuerzos mecánicos locales entre las capas de cristales de compuestos MX_2 variando las condiciones de crecimiento.
- g.- Caracterizar materiales tipo DMTs con las técnicas experimentales aquí descritas de tal manera que se generen resultados reproducibles y de interés al área de investigación.
- h.- Asociar los resultados de la caracterización de los cristales a propiedades físicas que varíen lo suficiente como para ser perceptibles y plantear un principio de correspondencia con la fabricación futura de dispositivos optoelectrónicos basados en capas de DMTs.
- i.- Cumplir con la misión del posgrado de prepararme como un experto en el área de las nanociencias, mediante un entrenamiento en las técnicas experimentales y con la capacidad de conocimiento suficiente para ejercer un juicio profesional en el tema de investigación.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización del sistema $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$

2.1 Depósito por transporte físico de vapor CVT.

Los materiales que se sintetizan mediante la técnica de depósito por transporte de vapores químicos (CVT por sus siglas en inglés de *Chemical Vapor Transport*) tienen la característica que son de alta calidad cristalina, de un mayor tamaño de grano, y que conservan la estequiometría definida al inicio del proceso. El término CVT define a una técnica claramente diferente a las múltiples técnicas de CVD existentes. En CVT, la reacción química se lleva a cabo en ampulas cerradas dentro de las cuales se encapsulan los compuestos precursores junto con el agente de transporte químico que puede ser los halógenos yodo o bromo y un cristal a manera de semilla para generar el crecimiento de cristales en bulto a partir de él. En comparación con los minerales naturales, la pureza de los materiales que se usan como reactivos en CVT está garantizada, por lo que es una técnica que permite un excelente control en la estequiometría, ideal para el monitoreo de impurezas antes y después del proceso de reacción.

Tal es el caso del “*dopaje*” controlable, traducción del inglés “*doping*”, que es en español el término correspondiente a la impurificación química por sustitución porcentual de iones en la matriz cristalina. Las concentraciones específicas se representan en la variable x en la fórmula química de los cristales del sistema, por ejemplo, $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$. Esta impurificación por sustitución también se utiliza para controlar la composición de las fases en varios sistemas (como el sistema In-S) pero aquí no es el caso ya que se mantiene la misma estructura tipo MX_2 . Hasta la fecha, el método CVT se ha convertido en una ruta importante y versátil para sintetizar muchos materiales, incluidos los DMTs.

En este trabajo se sintetizaron cristales del tipo $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ por CVT, utilizando vapor de yodo molecular I_2 como gas de transporte dentro de una ampolleta de cuarzo evacuada y sellada, colocada en un horno de alta temperatura durante varios días, como se describe en el trabajo de Nguyen (Nguyen et al., 2018).

El gradiente de temperatura establecido para la ampolleta fue de 950°C para la zona de la fuente y de 870°C para la zona de crecimiento. En la Figura 20 se muestra un diagrama general del método y la reacción química que describe la formación del compuesto MX_2 . Los cristales crecidos por este método son lo suficientemente abundantes y homogéneos como para permitir muestras estadísticamente representativas, y suficientemente grandes para permitir su exfoliación mecánica para su análisis.

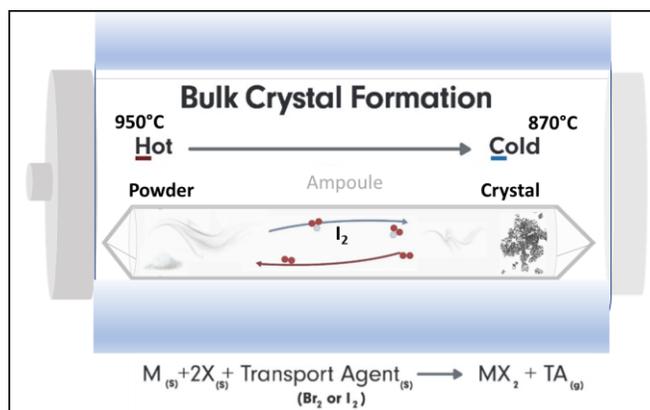


Figura 20. Diagrama de crecimiento por CVT usando I_2 como agente de transporte dentro del ampulla sellada.

Para la obtención del compuesto MoS_xSe_{2-x} se variaron las cantidades de los precursores para obtener la serie $0 \leq x \leq 2$ a intervalos de $x = 0.2$. Los componentes utilizados fueron tungsteno en polvo (Acros Organics 99,9%), azufre sublimado (JT Baker) y selenio en polvo (Acros Organics 99.5+%), sellados en una ampolleta de cuarzo y colocada en el horno tubular de doble zona durante 3 días. Los cristales en capas se lavaron usando hexano y se secaron al vacío para eliminar el material disolvente y el yodo residual. Los cristales obtenidos tienen el suficiente control químico como para producir una serie de polvos de diferentes concentraciones, suficiente para elegir y exfoliar material 2D de alguna concentración específica del calcógeno. La técnica CVT, específicamente favorece el crecimiento de cristales de alta pureza con los calcógenos Se y S distribuidos homogéneamente en la matriz cristalina. No se forman monocapas individuales ni de áreas grandes, obteniendo un tamaño macroscópico ideal para su manipulación y conservando la periodicidad del grupo trigonal prismático como lo demostrarán los resultados de difracción rayos (XRD).

2.2 Resultados de la cristalografía y morfología de cristales.

Con los cristales MoS_xSe_{2-x} sintetizados por CVT se prepararon diferentes tipos de muestras, de acuerdo con la naturaleza del análisis al cual serían sometidas. Para SEM (EDS), los cristallitos se esparcieron sobre un substrato de silicio y otros en cinta de carbón directamente al portamuestras. Para AFM se exfoliaron mecánicamente y se transfirieron sobre substratos de silicio, lo mismo para el análisis Raman. El análisis

de rayos x (XRD) requería de una capa delgada del polvo. Para esto se pegó cinta adhesiva de doble cara sobre un portaobjetos de vidrio, y sobre la cinta se esparció el polvo de $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$, seguido de un aplanado manual con papel encerado. La película obtenida fue lo suficientemente delgada y homogénea para ser usada en XRD. La conductividad de la cinta de carbono es suficiente para tener un buen contraste de los cristales en SEM, en ocasiones los cristalitas se adherían a la cinta de tal forma que permitían ver claramente su morfología a diferentes orientaciones y ángulos.

Es posible que los defectos generados por la vía de síntesis y el proceso de lavado con hexano provoquen la fragmentación en los cristales obtenidos, sin embargo, de manera indistinta a todos se les aplicó el mismo procedimiento de preparación, por lo tanto, se puede afirmar que el polvo de las diferentes muestras está en igualdad de condiciones comparativas, y que esto no afecta a las conclusiones sobre la morfología de los cristales producto de la síntesis.

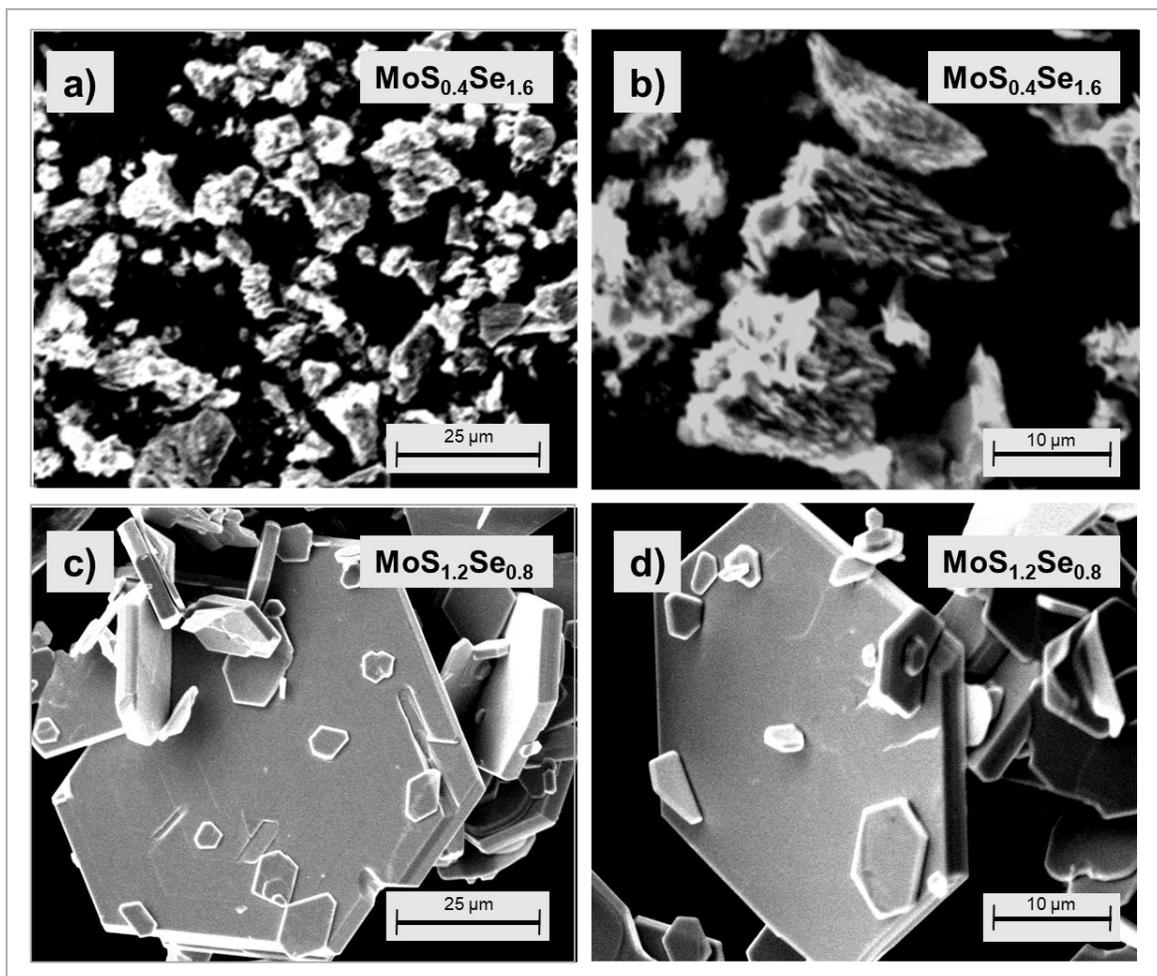


Figura 21. Imágenes SEM de los tipos de morfologías observadas para $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$. a)-b) tipo A, son granos formados por cristales apilados como se muestra en el panel dentro; c)-d) tipo B, forma de plaquetas hexagonales bien facetadas.

La Figura 21 muestra imágenes SEM de los cristales $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ donde se observaron básicamente dos tipos de morfologías típicas: granos tipo A, formados por cristales más pequeños aglomerados y alineados (apilados) a lo largo de su dirección plana como se muestra en (a, b), y tipo B (c, d), cristales hexagonales relativamente grandes, con facetas bien definidas. Estos últimos son fáciles de exfoliar mecánicamente, mientras que la morfología de tipo A es necesario primero fragmentarlos con el fin de dispersarlos.

Para una inspección más detallada de la morfología de la superficie, se seleccionó un pequeño cristal de $\text{MoS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ para su caracterización por AFM. La Figura 22 a) muestra la imagen de un monocristal de aproximadamente $20\mu\text{m}$ de diámetro con una superficie relativamente plana. Este tipo de cristales presentan la morfología ideal para la exfoliación mecánica. Una inspección más cercana de la superficie (Fig. 21 b) revela la presencia de pequeñas exfoliaciones en la superficie, que es muy común en los materiales tipo vdW. En d) se muestran dos cortes transversal topográficos de línea, en particular, entre el borde del cristal y el sustrato es de un grosor aproximado de 500 nm , que representa a un cristal de alrededor de 400 capas de espesor.

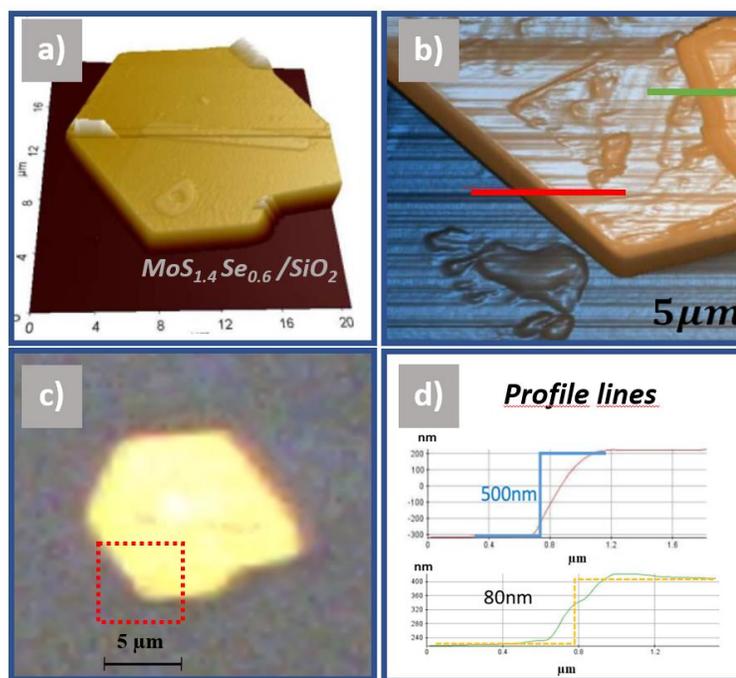


Figura 22. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de a) monocristal de $\text{MoS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ sobre sustrato de Si; b) una imagen ampliada de la zona definida en c), que es una imagen óptica; d) perfiles topográficos entre el sustrato y el borde del cristal (línea roja) y sobre la superficie misma del cristal (línea verde).

En la Figura 23 se muestran imágenes de AFM, STM y SEM de cristallitos facetados de la composición $\text{MoS}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$ también sobre sustrato de Si, excepto la imagen de STM donde fue necesario utilizar sustrato

conductor de oro. Las imágenes son interesantes porque confirman la existencia de múltiples terrazas en la superficie, con alturas de unas cuantas capas del material, algo que la limitada resolución del SEM no permite visualizar. Es importante señalar que el rayado fino en dirección horizontal que aparece en la superficie del cristal como en el sustrato es artificial, resultado del proceso mismo del barrido de la punta en AFM.

En la síntesis de cualquier material es deseable poder confirmar si los cristales obtenidos tienen una distribución homogénea en lo que a su composición elemental se refiere, o si hubo algún tipo de segregación hacia la superficie o frontera de grano de un elemento. La técnica de EDS permite en cierta medida contestarnos estas preguntas.

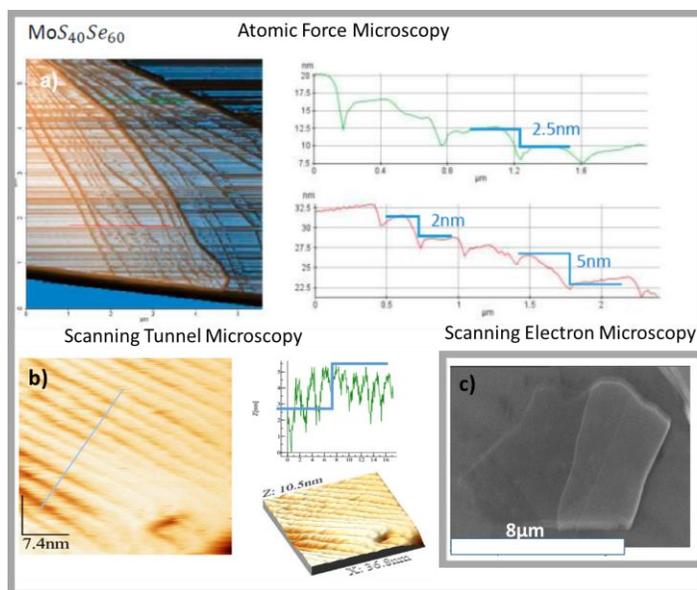


Figura 23. Imágenes de a) AFM, b) STM, y c) SEM de cristalitas de la composición de $\text{MoS}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$. Tanto en AFM como en STM se visualizan claramente las terrazas de 1 a 2 monocapas de altura.

La caracterización composicional fue realizada por la técnica de EDS-SEM para toda la serie de composiciones sintetizadas ($0 < x < 2$), tanto en puntos de la muestra como en el cristalito completo para elaborar los mapas composicionales utilizando el detector INCA del SEM. Los elementos monitoreados fueron S, Se, y Mo. Oxígeno y silicio fueron también registrados para determinar la influencia del sustrato en la señal detectada.

La Figura 24 muestra imágenes de mapas de distribución elemental de O, Si, S, Se y Mo de un pequeño cristal de $\text{MoS}_{0.2}\text{Se}_{1.8}$ sobre un sustrato de SiO_2/Si . Se observa claramente una distribución uniforme de los componentes atómicos en el pequeño cristal, al igual se observó para MoSSe de otras composiciones de S/Se. Se puede ver en f) que el cristalito es lo suficientemente grueso para impedir la detección de la señal del sustrato (Si) a través de él.

A partir de los espectros de EDS obtenidos, se cuantificó la composición de Mo, S y Se en por ciento atómico para toda la serie MoSSe sintetizada, desde MoS_2 ($x=2$) hasta MoSe_2 ($x=0$). Los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 25, y confirma, dentro de los límites de error, los valores esperados de cada elemento según los valores de x establecido antes de la síntesis, al fijar la cantidad de S y Se en polvo que se colocaron en la ampollita de crecimiento.

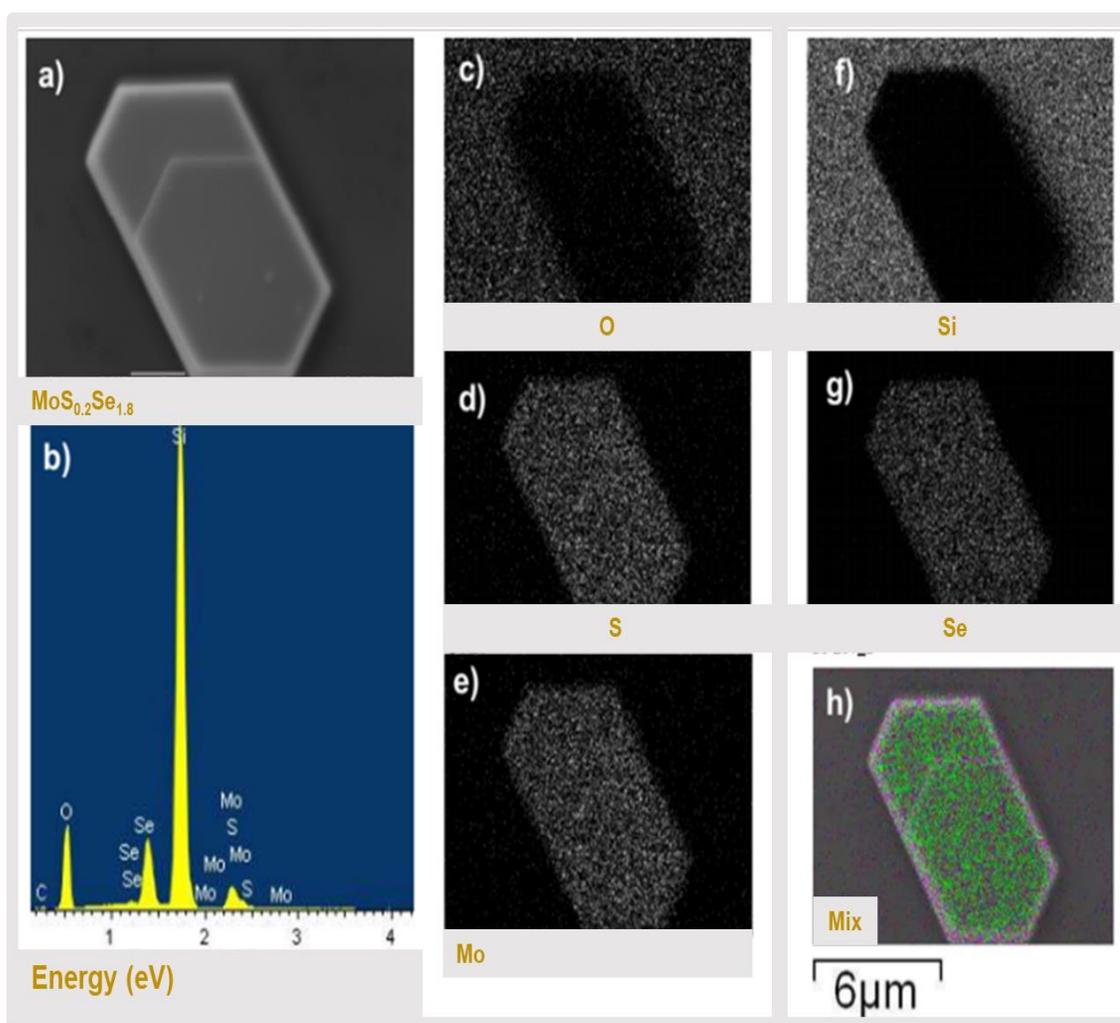


Figura 24. Imágenes de un microcristalito $\text{MoS}_{0.2}\text{Se}_{1.8}/\text{SiO}_2$ a) de SEM de electrones secundarios; b) espectro elemental determinado por EDS; y mapas de distribución elemental de (c) O, (d) S, (e) Mo, (f) Si, (g) Se y (h) mixto de Mo, Se y S.

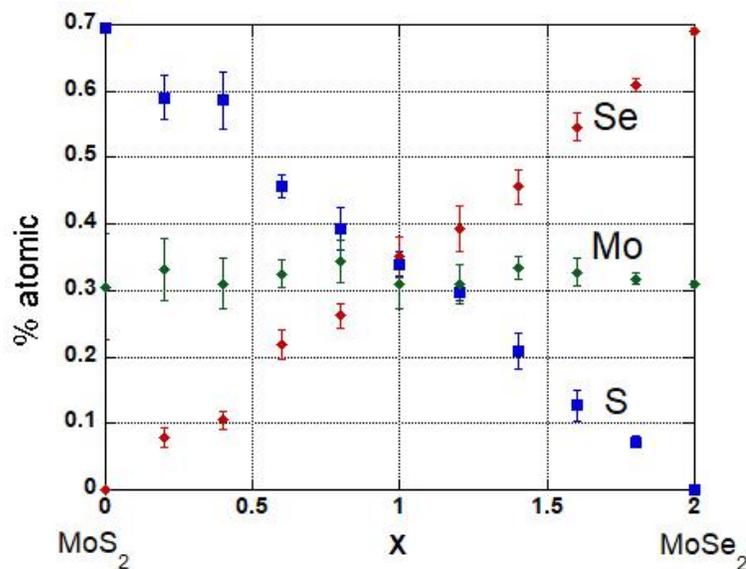


Figura 25. Concentraciones de Mo, S y Se determinados por EDS de la serie $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ sintetizados por CVT.

2.3 Resultados de espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman nos proporciona información sobre el tipo de vibraciones fonónicas que se pueden excitar en la red cristalina. La fuente de excitación generalmente proviene de radiación laser operada a diferentes frecuencias o energías. Algunos modos de vibración pueden ser excitados y otros no, dependiendo de la energía del fotón incidente, y del modo de vibración particular, esto es, si está permitido o si es prohibido, según reglas de selección bien definidas que dependen de la simetría de la red cristalina.

La Figura 26 muestra los espectros Raman tomados a la serie $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ ($0 < x < 2$) con energía de excitación de 514nm. Los modos de vibración de los DMT de MoS_2 y MoSe_2 son bien conocidos y han sido identificados en estos espectros. Para valores intermedios de x , los espectros Raman tienen un comportamiento más complejo. Para los DMT tipo MX_2 son comunes dos tipos de vibraciones, el modo de vibración fuera del plano, designado modo A, y el modo de vibración en el plano o modo E.

Se observa que los picos E_{2g} ($\sim 380\text{cm}^{-1}$) y A_{1g} ($\sim 410\text{cm}^{-1}$) asociados al MoS_2 ($x=2$) presentan un desplazamiento hacia valores menores de frecuencia de vibración (menor energía) cuando $x \rightarrow 0$, i.e. al disminuir el contenido de S. Estos desplazamientos se resaltan en la figura con líneas quebradas color

negro. Por otro lado, alrededor de $x=0.8$ estos modos asociados al MoS_2 empiezan a desaparecer, y aparecen nuevos modos de vibración alrededor de $\sim 270\text{cm}^{-1}$ y $\sim 215\text{cm}^{-1}$, para finalmente definirse en los modos A_{1g} ($\sim 240\text{cm}^{-1}$) y E_{2g} ($\sim 285\text{cm}^{-1}$) asociados al MoSe_2 , definiéndose mejor en $x=0$.

En la gráfica b) se grafican los valores de estos desplazamientos para $0 < x < 2$. Adicionalmente, el pico ancho atribuido a MoSe_2 a $\sim 430\text{cm}^{-1}$ (flecha azul) y el pico ancho a $\sim 448\text{cm}^{-1}$ atribuido a MoS_2 (flecha roja) solo se vuelve relativamente detectable para $x > 1.4$ y $x < 0.4$ respectivamente, de manera similar a la reportada por (Loudon, 1964).

MoS_2 y MoSe_2 pertenecen al grupo puntual D_{3h} , sin embargo con la introducción gradual de Se en la red cristalina ($x \rightarrow 0$) se rompe la simetría del plano de espejo horizontal, como resultado, la actividad Raman de los modos fonónicos debe cambiar, provocando picos adicionales en los espectros.

Esto es de esperarse, ya que los modos de vibración de la red cambian debido a varios factores: los átomos de Se son más pesados que S, las longitudes de enlace de Mo-S y Mo-Se son diferentes.

Los espectros vibracionales observados se pueden considerar como un "comportamiento de dos modos" (2 MB), dado que los picos del grupo A-E de MoSe_2 ($x = 2$) y MoS_2 ($x = 0$) están bien separados.

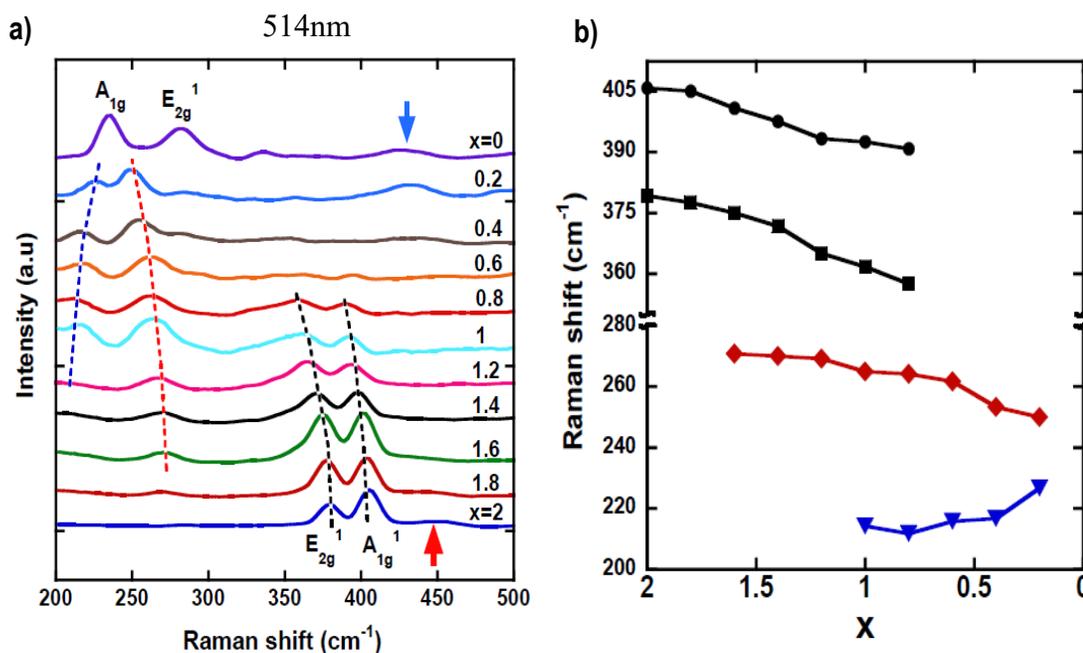


Figura 26. a) Espectros Raman de la serie $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ (espectrómetro Jobin-Yvon T64000) con fuente de excitación de 514 nm; b) gráfica de desplazamiento de los picos Raman versus el contenido de Se/S.

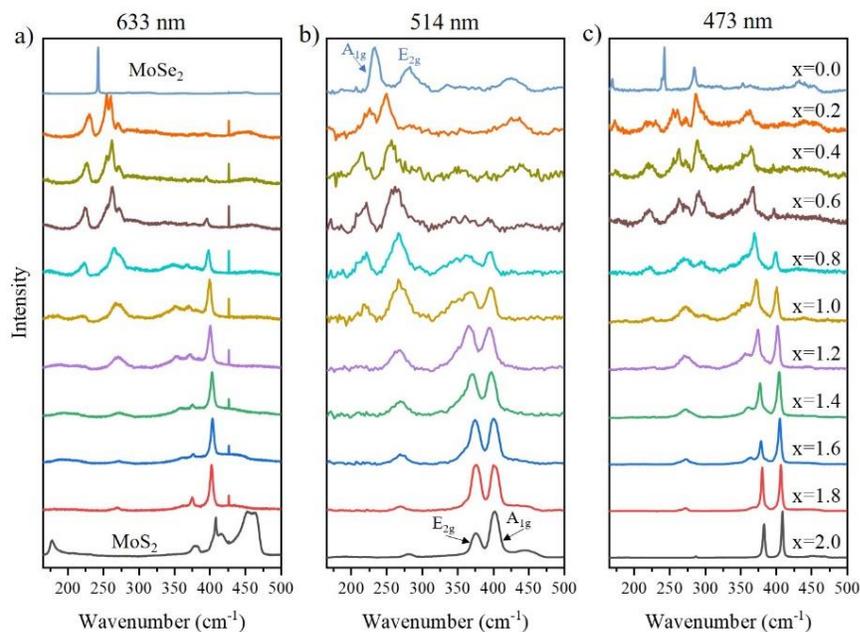


Figura 27. Espectros Raman de la serie $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ (espectrómetro Horiba LaBRAM) con las siguientes fuentes de excitación de luz láser, a) 1.96 eV (633 nm), b) 2.41 eV (514.5 nm) y c) 2.62 eV (473 nm). La variación en la intensidad de los picos se puede explicar por los efectos de resonancia según la energía de excitación.

En la Figura 27 se muestran espectros Raman adicionales tomados a tres energías de excitación: 1.96 eV (633 nm), 2.41 eV (514.5 nm) y 2.62 eV (473 nm) en un espectrómetro diferente. Igual que los espectros de la Figura 25, dos modos de vibración son predominantes en DMT en bulto: A_{1g} y E_{2g} . En $x=2$, correspondiente a MoS_2 puro, E_{2g} en 380cm^{-1} y A_{1g} en 410cm^{-1} son claramente visibles, mientras que para $x=0$, correspondiente a MoSe_2 puro, el pico A_{1g} en 240cm^{-1} y el E_{2g} en 285cm^{-1} son visibles. La banda ancha en 465cm^{-1} de la Figura 26a) para $x=2$ corresponde a una combinación de LA (longitudinal acústico) del MoS_2 , incrementado debido a la resonancia con los excitones (Wang et al., 2020).

En $x=0$, en la figura 28 b) y c), se puede observar otra banda a $\sim 440\text{cm}^{-1}$, correspondiente a la combinación de fonones en el MoSe_2 , que es también aumentada por las energías cercanas al excitón C (Soubelet et al., 2016) (Hill et al., 2020). Los procesos de resonancia relacionados a las fases puras de MoS_2 y MoSe_2 están intrínsecamente conectadas a la estructura electrónica de estos compuestos cristalinos (Carvalho et al., 2017; Livneh & Sterer, 2010) y se pueden ver afectados fuertemente por los cambios inducidos por la composición de las soluciones sólidas. Conforme aumenta la razón Se/S, la estructura cristalina cambia, debido a que las longitudes de enlace Mo-S y Mo-Se son diferentes, afectando así los modos de vibración. Un comportamiento similar ha sido reportado para aleaciones ternarias $\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{S}_2$, donde el metal de

transición es el que cambia gradualmente (Tan et al., 2014). En este estudio, el pico ancho atribuido a MoSe_2 en $\sim 440\text{cm}^{-1}$ es detectable en las composiciones extremas cercanas a $x=0$, mientras que el pico ancho $\sim 465\text{cm}^{-1}$ atribuido a MoS_2 aparece cercano a $x=2$, y los dos picos desaparecen para $0.6 < x < 1.4$. El pico de 465cm^{-1} se ve más afectado con el láser de 1.96eV , y decrece abruptamente en intensidad desde $x=2$ a $x=1.8$.

De la Figura 27 se ve claramente que la resonancia de los excitones A y C es muy relevante para la intensidad de los fonones centrales en MoS_2 puro (Wang et al., 2016). En a), para el intervalo $1.8 > x > 0.4$, la intensidad del fonón $\text{MoS}_2\text{-A}_{1g}$ es aumentada, en particular, cercano a $x=2$. Este aumento puede atribuirse a una resonancia con el excitón A, que se acerca a la energía de excitación láser en $x=1.4$ (Nguyen et al., 2018; Tan et al., 2014). El mismo razonamiento se puede aplicar para las otras excitaciones de láser cuando consideramos la resonancia con el excitón C. De hecho, dado que la energía de los excitones C para MoSe_2 en bulto es de menor energía que para MoS_2 en bulto, usar un láser en resonancia con los excitones C de MoS_2 dejaría a la muestra MoSe_2 completamente fuera de resonancia.

Este comportamiento es acarreado hacia las composiciones $1.8 > x > 0.4$, donde podemos observar los picos A_{1g} y E_{2g} aumentar en intensidad en las composiciones cercanas a MoS_2 conforme x aumenta. Otra característica interesante es la aparición de un par de picos de ~ 225 y 255cm^{-1} que son más notables empezando en $x \sim 0.2$, y se desplazan hacia frecuencias más altas y más bajas, respectivamente, al aumentar el contenido de Se. Los dos picos aparentemente se fusionan hacia el modo A_{1g} de MoSe_2 . Un desplazamiento similar al del modo A_{1g} , así como el de un segundo pico a mayores frecuencias ha sido reportado por Mahjouri-Samani et al (Ross et al., 2014). En ese estudio, los autores llevaron a cabo simulaciones computacionales para explicar el pico observado experimentalmente en $\sim 250\text{cm}^{-1}$. Tal pico, propiciado por defectos, que fue asociado directamente con un material con alta densidad de vacancias de selenio, se reblandece cuando la concentración de defectos decrece. Por el contrario, el modo A_{1g} se reblandece cuando la concentración de vacancias de selenio aumenta, consistente con el comportamiento que observamos con nuestros datos experimentales. Por lo tanto, existe una posibilidad que tal pico, promovido por defectos, también pueda estar asociado con una alta densidad de átomos de azufre reemplazando átomos de selenio.

En la sección final de conclusiones de esta tesis se integra el análisis de resultados de la espectroscopia Raman a los otros estudios espectroscópicos dando una explicación de la relevancia de nuestros resultados como una contribución directa a la ciencia de estos materiales.

2.4 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS)

Adicionalmente a los estudios arriba reportados, se realizó un análisis XPS de nuestra serie de muestras $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$, enfocándonos en las señales 3d de Mo, 2s y 2p de S, y 3p, 3d de Se, con sus correspondientes valores de energía de amarre. Reportar estas emisiones es común en la literatura cuando se estudian DMT a base de Mo, Se, S. Nuestros resultados se muestran en los espectros de la Figura 27.

Como se muestra en la Figura 28a) los picos de Mo-3d_{3/2} y 3d_{5/2} centrados en ~233eV y ~230eV respectivamente para MoS₂ (x = 2), se desplazan ~0.5eV hacia energías de amarre menores, mientras que y el pico de azufre 2s centrado en ~227eV disminuye en intensidad para x>2, consistente con los resultados de EDS discutidos previamente.

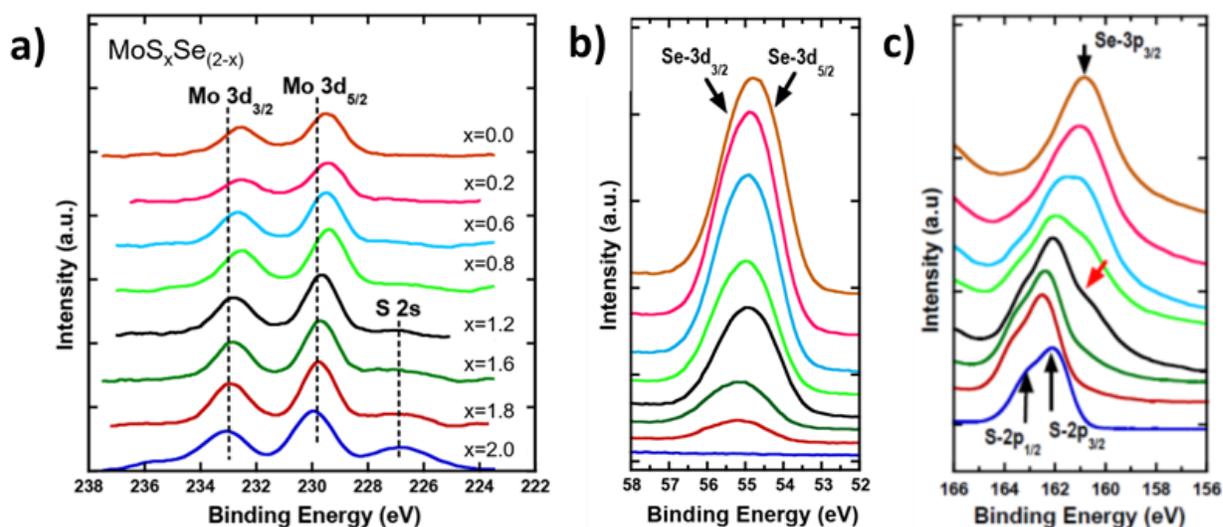


Figura 28. Espectros XPS de los DMT $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$. a) Las posiciones de Mo-3d_{3/2} y Mo-3d_{5/2} se desplazan ~0.5eV hacia energías de enlace más bajas cuando $x \rightarrow 0$ (MoSe₂). El pico de S-2s disminuye con el contenido de S; b) pico centrado ~55eV compuesto de los fotoelectrones Se-3d_{3/2} y Se-3d_{5/2}. Su intensidad aumenta proporcionalmente al contenido de Se; c) espectro que muestra las contribuciones de los picos S-2p y Se-3p_{3/2}. Es notable la aparición de un hombro (flecha roja) en el espectro que contiene Se a partir de x=1.2.

Estos picos corresponden a la fase 2H de MoS₂ y MoSe₂ (Li et al., 2022). La Figura 27b) muestra el espectro de los fotoelectrones del Se, que realmente consiste en dos picos, centrados en ~55.6eV y ~54.7eV, que corresponden a Se-3d_{3/2} y Se-3d_{5/2}, respectivamente. La intensidad de estos picos aumenta conforme aumenta el contenido de Se ($x \rightarrow 0$) en la composición, como era de esperarse. Las curvas XPS en c)

muestran un comportamiento ligeramente más complicado, debido a que se mezclan dos picos de S y uno de Se. Para MoS_2 puro ($x=2$), los picos $\text{S-}2p_{1/2}$ ($\sim 163.2\text{eV}$) y $\text{S-}2p_{3/2}$ ($\sim 162.3\text{eV}$) componen el pico principal, y conforme el contenido de Se aumenta, el pico de $\text{Se-}3p_{3/2}$ empieza a notarse como un hombro alrededor de $\sim 161\text{eV}$ para $x=1.2$, y que continúa dominando el espectro según sigue aumentando la concentración de Se, mientras que los picos $\text{S-}2p$ gradualmente desaparecen.

2.5 Resultados de difracción de rayos x, XRD.

La técnica de análisis por rayos x es prácticamente la más utilizada para averiguar sobre la cristalinidad de un material. Por ejemplo, nos proporciona información sobre su simetría cristalográfica, las distancias interplanares, y con estudios más refinados, sobre los tamaños de grano y su grado de desorden. En secciones anteriores se explicó la manera en que fueron preparados los polvos sobre sustratos de vidrio y los detalles instrumentales del equipo utilizado.

La Figura 29 muestra la serie de espectros de difracción para siete composiciones diferentes de $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$. Las intensidades se normalizaron al pico (002) de MoS_2 , y desplazadas en la dirección vertical para una mejor claridad. Se encontró que nuestras muestras se podrían indexarse por el grupo espacial $P_{63/mmc}$, que corresponde a la fase hexagonal 2H del MoS_2 y MoSe_2 .

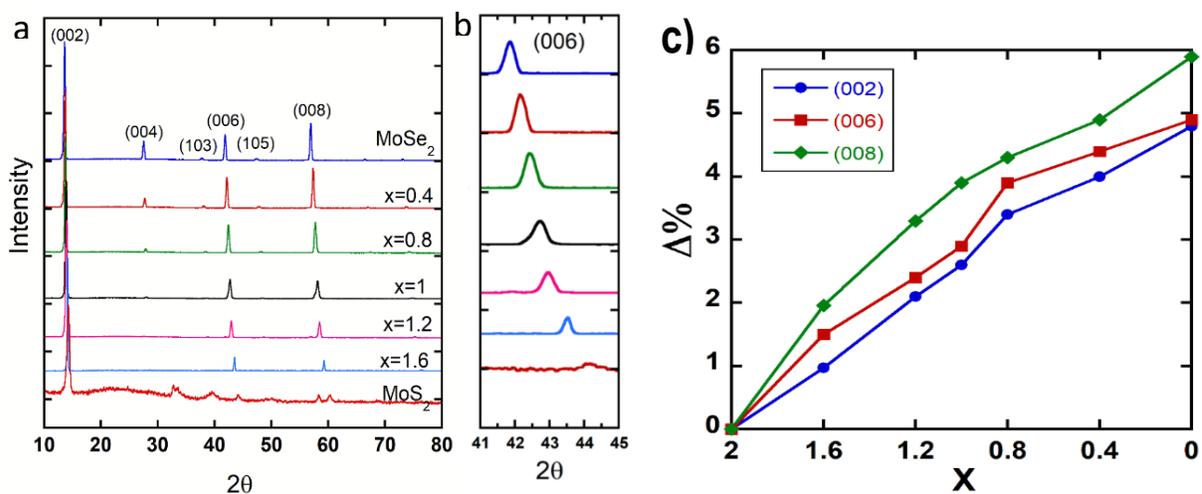


Figura 29. a) Espectros de difracción (XRD) de los DMT $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$; b) detalle del pico correspondiente a los planos (006). En ambas figuras se aprecia el desplazamiento de los picos hacia ángulos menores (mayor distancia interplanar) conforme aumenta el contenido de Se ($x \rightarrow 0$); c) incremento relativo de las distancias interplanares de los planos (002), (006) y (008). Incremento promedio 5-6%, desde $x=2$ hasta $x=0$.

Se observa un claro desplazamiento de todos los picos hacia ángulos menores de difracción conforme aumenta el contenido de Se, implicando una mayor distancia interplanar. Esto era de esperarse, ya que el ion Se es mayor que el ion S por ~17%. En b) se muestra con más detalle el comportamiento del pico (006) conforme aumenta la cantidad de Se en la solución sólida $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$. Su desplazamiento hacia ángulos menores es evidente. Para estimar la expansión cristalográfica debido a la incorporación cada vez mayor de Se en el DMT MoSSe se calculó el aumento relativo del espaciamiento interplanar utilizando la información de los difractogramas de los planos (002), (006) y (008) como función del contenido de Se (valor de x). Los incrementos relativos ($\Delta\%$) se muestran en la gráfica c). Se estimó que la estructura cristalina del MoSe_2 es ~5-6% mayor que MoS_2 , que es del mismo orden de magnitud que la diferencia de parámetros de red de la estructura hexagonal de las dos composiciones extremas de la solución sólida, MoS_2 ($a=3.161\text{\AA}$) y MoSe_2 ($a=3.287\text{\AA}$), una diferencia de ~4%, según la tarjetas cristalográficas del ICSD, 00-029-0914 y 00-037-1492 de estos materiales.

2.6 Conclusiones

Hemos demostrado que el método CVT es un método de síntesis confiable para el crecimiento de cristales a granel de calcógeno variable $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$. Los resultados de EDS muestran un excelente control del contenido de Se/S en los cristales de $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$ crecidos con las cantidades de precursor apropiadas en la técnica de síntesis de CVT.

Hay dos tipos de morfología de los cristales desarrollados, granos planos hexagonales y granos aglomerados de múltiples cristales más pequeños. Ambos tipos se pueden exfoliar mecánicamente fácilmente para una aplicación particular. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de los picos de $\text{Mo-3p}_{3/2}$ y $3p_{5/2}$ de las muestras muestra un cambio claro y gradual hacia energías de enlace más bajas como $x=2$ (aumento del contenido de Se), terminando con energías de enlace correspondientes a MoSe_2 puro.

El cambio gradual de la relación Se/S en las muestras también se refleja en el comportamiento observado de los espectros Raman. Los modos activos en los puntos de composición extremos ($x = 0$, $x = 2$) correspondientes a MoS_2 puro y MoSe_2 respectivamente muestran un comportamiento de dos modos (2 MB) debido a la separación relativamente grande en energía vibratoria. Una vez que el EDS determina el contenido de Se-S, los modos vibracionales observados y sus cambios pueden relacionarse fácilmente uno

a uno con la composición de S (Se) conocida y usarse como ayuda en la caracterización de compuestos TMD similares.

Los resultados de XRD demuestran un incremento gradual en el tamaño de la red cristalina conforme se incorpora Se en la red, para pasar de MoS_2 a MoSe_2 .

Este trabajo presenta un método de síntesis garantiza la calidad de los cristales en bulto es el primer paso hacia la comprensión de la ingeniería de defectos en estructuras que pretenden variar estos valores para sus aplicaciones en optoelectrónica.

Capítulo 3. Fabricación de heteroestructuras de bicapa a partir de monocapas de cristales DMTs.

En este capítulo se reportan los resultados del proceso transferencia de monocapas de materiales DMTs a otros sustratos para la fabricación de heteroestructuras de materiales DMTs a partir de monocapas crecidas por CVD. En el proceso de transferencia se utilizó la técnica conocida como química húmeda, el análisis de la transferencia se hizo mediante diversas técnicas de microscopía (SEM, AFM, STM).

3.1 El método de transferencia húmeda y la optimización para la preparación de muestras de transferencias.

Después de realizar numerosos experimentos usando muestras de cristales DMTs crecidos en monocapas sobre SiO₂/Si y siguiendo reportes de la literatura, logramos comprobar que para nuestras muestras el mejor resultado para propósitos de transferencia es el de la composición de PMMA en anisole a 4% y 6% como solvente. El uso de anisole como solvente de PMMA está ampliamente reportado en la literatura y utilizado en muchos laboratorios. También se puede utilizar acetona, clorobenceno, tolueno, con su debida protección y cuidado. Se recomienda preparar el PMMA y utilizarlo inmediatamente, ya que el almacenamiento del polímero y su exposición a la luz degradan sus propiedades cambiando su viscosidad.

El parámetro de rotación más adecuado para la cubierta con el polímero de las películas delgadas fue de 30 segundos a 4000 rpm. Se conoce que el grosor de la película es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de giro. El depósito por rotación o "*spin coating*" tiene como ventaja la sencillez del proceso, el bajo costo y la reproducibilidad. Las principales desventajas inherentes a esta técnica son el uso ineficiente de material a depositar (desperdicio) y la limitación en el área de la muestra. El problema se agudiza si el costo y toxicidad del material es elevado (Schubert, D. W., 2003). En nuestras pruebas el tamaño del sustrato es de unos 2cm² (actualmente, sólo se pueden depositar películas de tamaño pequeño, y solamente una pequeña área (del 2 al 5%) del sustrato se le coloca el polímero antes de la rotación. El efecto de la viscosidad del polímero (según la cantidad de solvente) se aprecia al momento de iniciar el ciclo de rotación y del recubrimiento obtenido sobre el sustrato. Se hicieron pruebas de espesores de la capa PMMA/sustratos en función de la concentración del solvente. También se hicieron

pruebas de degradación del polímero PMMA sometiendo al PMMA/substrato a calentamientos en un horno tubular a temperaturas $<100^{\circ}\text{C}$.

Una vez depositado el polímero sobre el substrato, solo requiere un breve calentamiento para evaporar el solvente y endurecer la capa. Para esto, se pone el substrato en una plancha a 50°C durante aproximadamente un minuto. Posteriormente las muestras cubiertas de PMMA se sometieron a un baño en una solución de NaOH-3M con el propósito de desprender el polímero del substrato disolviendo la capa de óxido de silicio. También se hicieron experimentos variando la concentración molar para optimizar el tiempo de acción de erosión de la capa de SiO_2 de 285-300nm de espesor. Otro parámetro del baño fue el calentamiento de la solución brevemente a 70°C para acelerar la reacción sobre el óxido.

Cuando el polímero se desprende del substrato, éste cae al fondo del recipiente, quedando la membrana de PMMA flotando en el agua, que se “pesca” cuidadosamente de la solución con otro substrato limpio y se lava con agua desionizada varias veces para quitar los excedentes de SiO_2 , y de NaOH para después ser transferida.

Con esta metodología “casi artesanal” se pueden lograr transferir monocapas de DMT a otro sustrato, pudiéndose apreciar que el éxito de una buena transferencia depende mucho de las habilidades obtenidas por un proceso de prueba y error. Sin embargo, en este procedimiento químico se pierde mucho material de DMTs, por lo que es preferente que las muestras tengan un área de cobertura amplia.

Una vez dominada la técnica se seleccionan los cristales de mejor calidad de una serie de muestras con abundancia de monocapas, evaluados según microscopia óptica. Se usaron 6 muestras/substratos de 1.5 cm^2 de área, que se dividieron en 4 y hasta 6 pedazos, obteniendo muestras de aproximadamente 5 mm^2 de área. Sabíamos que la efectividad de las transferencias dependía de un procedimiento cuidadoso de varios pasos, con un grado de éxito bajo: 1 de cada 6 muestras sobreviven a todo el proceso. De nuestro banco de muestras algunas películas se eligieron como sustrato, para apilar sobre ellas DMTs con estructuras de composición química distinta, y así lograr obtener bicapas de heteroestructuras verticales. Aproximadamente de una muestra de 2 cm^2 la mitad del área era usada como sustrato y la otra mitad como fuente de capas para transferencia, buscando la combinación de diferentes compuestos MX_2 con las muestras de calidad existente y optimizando los recursos existentes.

Contamos con al menos dos composiciones distintas del tipo MX_2 por nuestro experimento de formación de heteroestructuras, pero no se recomienda intentar el proceso sin tener afinada la técnica de

transferencia, ya que entre mayor es el número de capas más contaminación hay en la muestra y más posibilidades de fracaso existen. Es por esta razón que la mayoría de los trabajos reportados se limitan a las bicapas o apilamientos de 3 capas. Aun con todas las desventajas, esta técnica se sigue usando en el área de investigación de TMDs y es considerada como una de las maneras más efectivas y “limpias” para apilamientos. En la Figura 30 se resume el proceso descrito anteriormente.

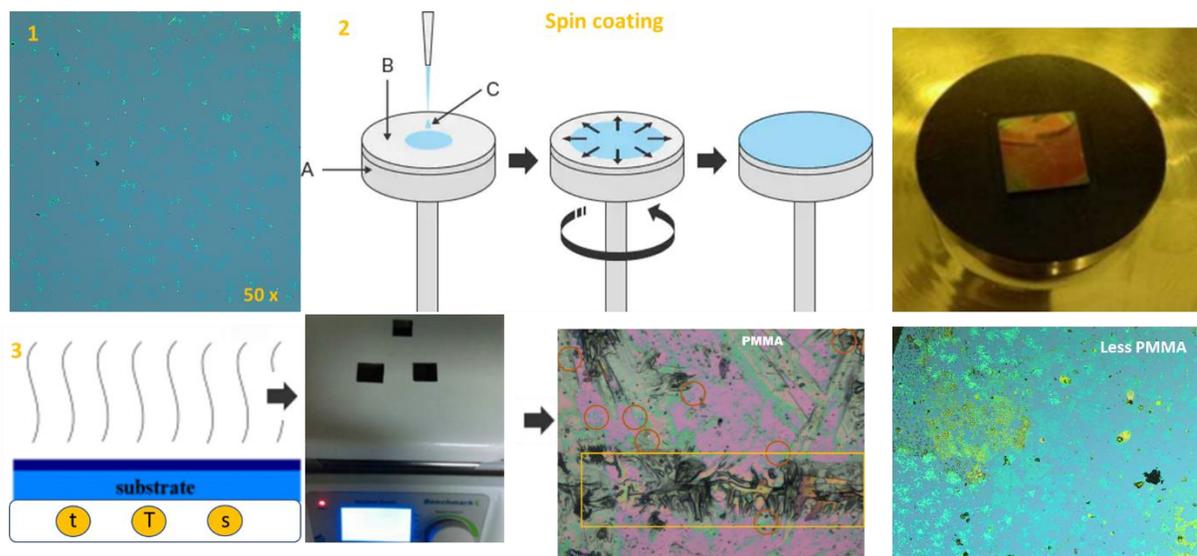


Figura 30. 1) Fotografías de las muestras con cristales, 1) Método de cubierta por rotación, la gota (C) en azul (PMMA) se expande al rotar la base (A) cubriendo la muestra (B) como se muestra en la esquina superior derecha. 3) algunas muestras pasan por un ligero calentamiento para evaporar el excedente de solvente (50-70 °C), imagen de muestras en la plancha caliente y las imágenes de la esquina inferior derecha muestran superficie con un claro exceso de PMMA antes del lavado de acetona, en círculos rojos hay cristales, note que forma una capa con rugosidades del polímero (cuadro amarillo), mientras en la otra imagen con menos PMMA se localiza en una región de mancha amarilla de exceso de PMMA pero hay zonas limpias después del lavado de acetona que remueve la mayoría del polímero.

3.2 El papel del PMMA en la contaminación de muestras transferidas por el método húmedo.

La microscopía óptica es una técnica valiosa para monitorear el proceso de transferencia, ya que permite observar los cristallitos de DMT en todas las etapas, empezando con el recubrimiento del polímero, hasta la formación de la heteroestructura. En la Figura 31 se muestran imágenes de microscopía óptica para varios sustratos recubiertos con PMMA.

El paso final de la transferencia cuando se disuelve el polímero es quizá el más crítico, ya que al disolver el PMMA en acetona los residuos del polímero se aglomeran y destruyen los cristales que llevan consigo adheridos.

Se logró monitorear incluso en tiempo real (video) el efecto de la acetona, las imágenes aquí reveladas muestran la pérdida de material, cuando previamente se había observado cómo algunos de los cristales que están en el PMMA caen justo encima de otros con configuraciones aleatorias de ángulo y distribución como se ve en la Figura 31.

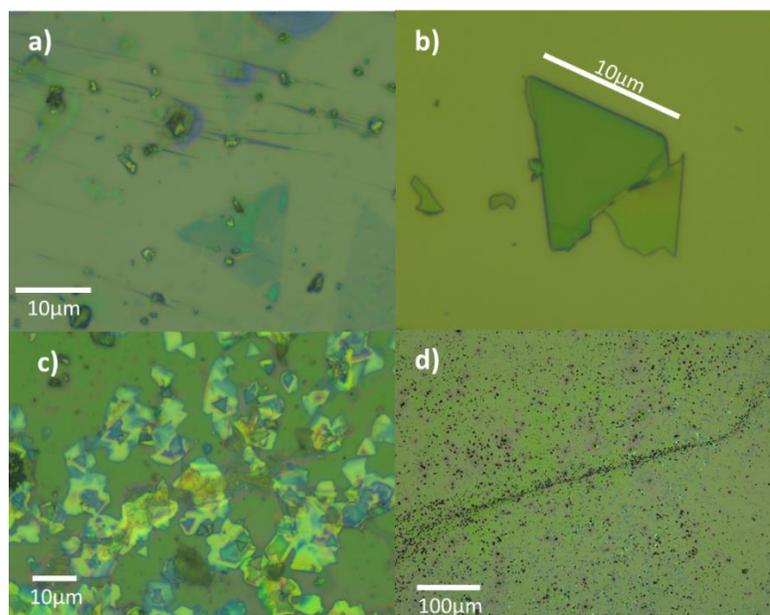


Figura 31. Imágenes de sustratos con DMTs recubiertos con PMMA. a) MoS₂, b) WS₂; c) bicapas MoWS₂/MoS₂, con residuos de PMMA d) MoS₂ dañado tras la sobreexposición al baño de acetona. Las imágenes c) y d) ya fueron tratadas con lavado de acetona, la imagen d) tiene un tiempo de lavado mayor donde ya casi no hay residuos de PMMA pero la acetona ataca químicamente a los cristales, dejando la muestra inservible para los propósitos de la preparación.

El efecto que tienen los solventes en las capas de DMTs depende del tiempo de exposición. La mezcla de PMMA disuelto con acetona genera residuos contaminantes muy difíciles de remover. Se recomienda que los baños de acetona sean lo más estático posibles. Algunos autores han reportado que pueden dejar removiendo el PMMA en acetona durante 24 horas. Se creía previamente que un sutil endurecimiento (por acción térmica) en el PMMA le daría suficiente rigidez para que la acción de la acetona fuese selectiva a las regiones donde se encontraban los cristales y así remover residuos de manera más efectiva dejando

capas más limpias, pero nuestros resultados refutan esta hipótesis. Si la capa de PMMA es calentada antes de ser removida el tiempo de degradación de PMMA será mucho mayor y en algunas ocasiones imposible de remover, arruinando así las transferencias. El post tratamiento térmico después de disolver el polímero en acetona es sencillo. Se hornean en una atmósfera de argón a 130°C, 200°C y 300°C por 3hr, temperatura suficiente para la evaporación de compuestos orgánicos y moléculas de agua atrapadas en las capas internas. Cualquier residuo de PMMA después del baño de acetona tendrá un efecto visible después del horneado, ya que la molécula de PMMA cambiará su morfología bajo la acción de temperatura y aparecerán en las micrografías como zonas indeseables en la superficie que arruinan el proceso.

Finalmente, los resultados demuestran que el balance entre un tiempo prudente de baño de acetona (5 hr, sin agitación) para remover el PMMA y una temperatura de horneado no mayor a 150°C 1 hr (libre de residuos visibles), promueve la obtención de bicapas de buena calidad y con zonas libres de residuos. Cada laboratorio debe seguir una metodología de optimización del proceso de transferencia húmedo, pero esto dependerá del equipo que se esté manejando y las variables de flujo de gases, tipos de gradiente térmico, esto descartando los efectos adversos de un ambiente no controlado como la humedad relativa, tipo de recipientes, tiempos de almacenamiento de los reactivos etc.

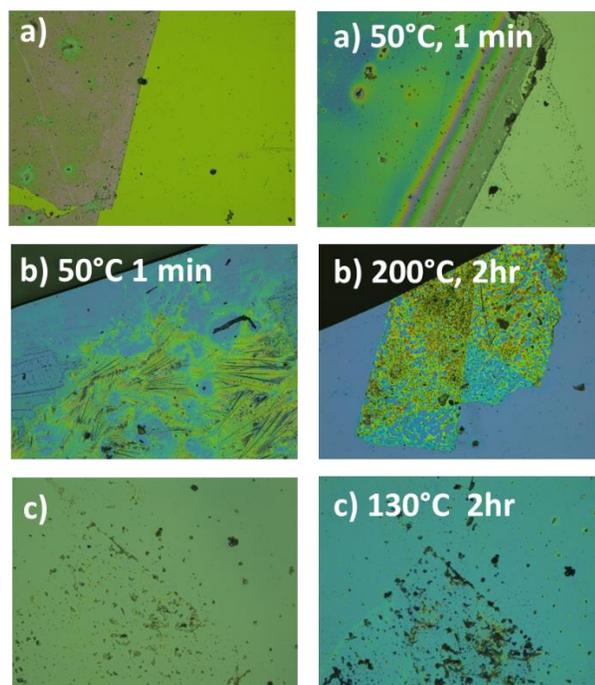


Figura 32. Efecto de la capa PMMA a diversas temperaturas. a) PMMA/Si. b) PMMA/SiO₂. c) Residuos de PMMA /Si. En a) se denota la imagen del PMMA antes y después de su calentamiento rápido en la plancha (para evaporación de excedente de solvente). En b) Se denota el PMMA ya con calentamiento rápido y con un tratamiento térmico lento (con la idea de que los cristales transferidos se adhieran al sustrato). En c) se muestra la muestra después del lavado de PMMA con Acetona y posteriormente se vuelve a dar un tratamiento térmico lento. El procedimiento anterior desgasta los cristales y hace que sean pocas las muestras que sobreviven. Las transferencias que se logren en cambio tienen características de adherencia similares a las muestras prístinas.

3.3 Caracterización de las transferencias por medio de AFM y SEM.

La caracterización de transferencias de monocapas y bicapas de materiales DMTs consistió en observar su topografía por AFM en el modo de contacto y su morfología en SEM. Se calcularon los espesores midiendo los escalones para averiguar si se trata de una bicapa o tricapa, usando la escala de 1 a 10 nm de escalón, se distingue entre un cristal transferido y uno que fue crecido en el sustrato por CVD.

El contraste con la capa de SiO₂ permite ver con microscopio óptico zonas de traslape de las multicapas, evidencia de las bicapas transferidas, pero AFM y SEM permiten un estudio más detallado del que ofrecen las técnicas ópticas con el uso de polarizadores para el contraste.

Aunque el apilamiento es al azar, el ángulo entre monocapas se puede estimar fácilmente auxiliándose de la morfología triangular de cada cristalito, pues los ángulos naturales de crecimiento de cristales 2D por su simetría hexagonal son de 30°, 60° y 120° tanto en sus crecimientos planares como en sus fronteras de dominio cristalino, figura 33.

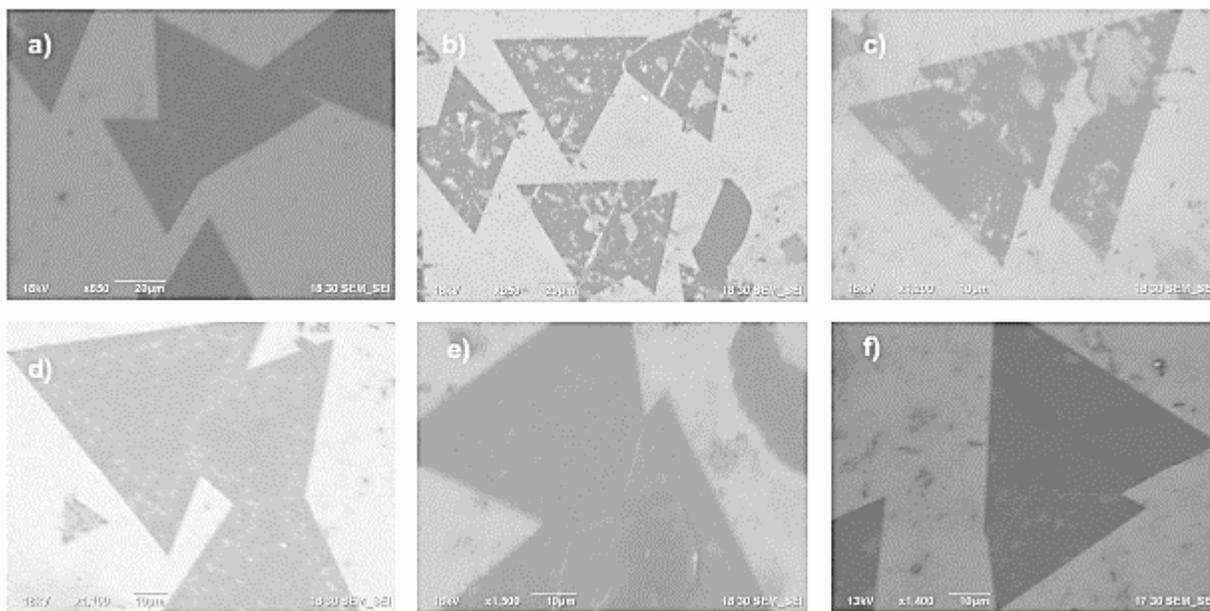


Figura 33. Micrografías de SEM de las transferencias de cristales DMTs a), b) y c) MoS₂ y d), e) y f) MoWS₂. Se observa que en algunos de los cristales transferidos aparecen ralladuras o manchas, éstos pueden ser contaminantes de la película, gotas residuales o efectos de la abrasión producida al remover el PMMA.

Las transferencias de cristalitas triangulares presentan geométricas poligonales que agrupan 2 o más fronteras de grano en los crecimientos, también tiene topografía rugosa en consecuencia de las gotas de polímero en la superficie de los cristales, cuando se hace el lavado de acetona parte de estas gotas son removidas de la muestra con todo y material del cristalito, lo cual deja huecos de materia y ralladuras producto del arrastre de PMMA.

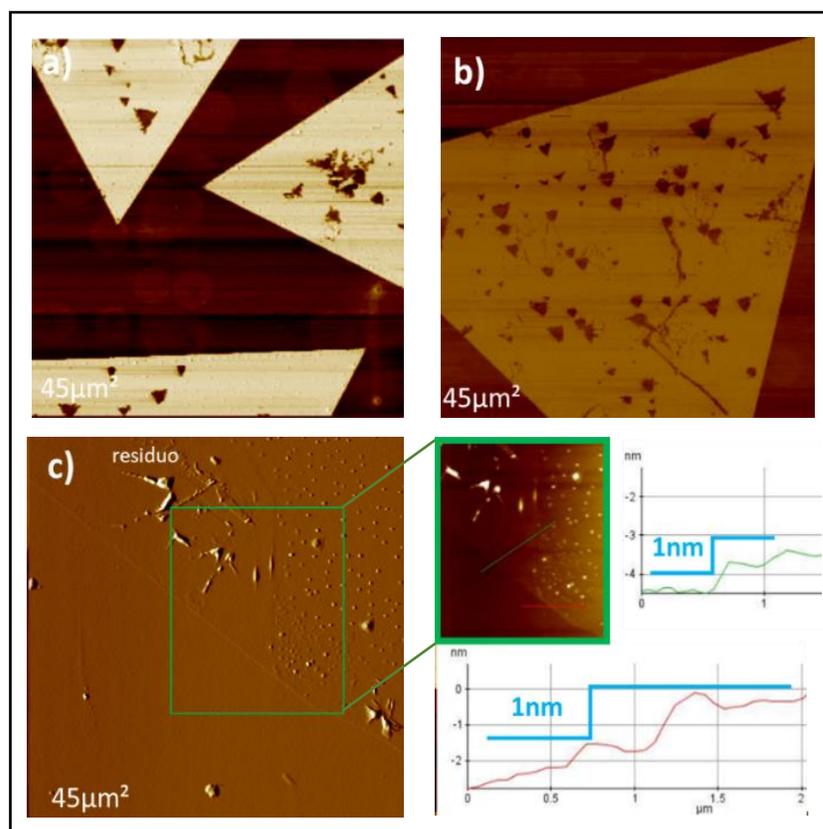


Figura 34. Imágenes de AFM (modo de *fuerza lateral*). a) y b) muestran monocapas de WS₂, con un marcado daño superficial (grietas y agujeros); c) se muestra la monocapa de MoS₂ transferida, con residuos del polímero. Recuadro: la altura en los cortes topográficos que son del orden de 1 nm.

Algunas muestras observadas por AFM presentaron problemas de estabilidad debido a la presencia de residuos de PMMA, para evitarlas se buscaron zonas suficientemente limpias y con alta densidad de transferencia.

En las imágenes de AFM de la Figura 34 se muestran las micrografías de monocapas transferidas antes y después de tratamientos térmicos. Los perfiles topográficos indican que se trata de monocapas ya que

tienen un espesor de aproximadamente 1nm, se observa la presencia de residuos y daños en su superficie, como agujeros triangulares. El alto contraste de las monocapas en las imágenes se logró operando el AFM en modo de *fuerza lateral*.

Otras imágenes de AFM de microcristales transferidos de MoS₂ se muestran en la figura 35. Todas las monocapas presentan residuos del polímero en su superficie, decorando las orillas se observan muestras de monocapas de 0.8-1 nm de espesor de MoS₂ que presentan en las orillas de su cristal formaciones parecidas a picos o puntos, esto podría ser algún efecto de la punta como a la presencia de residuos en los cristales.

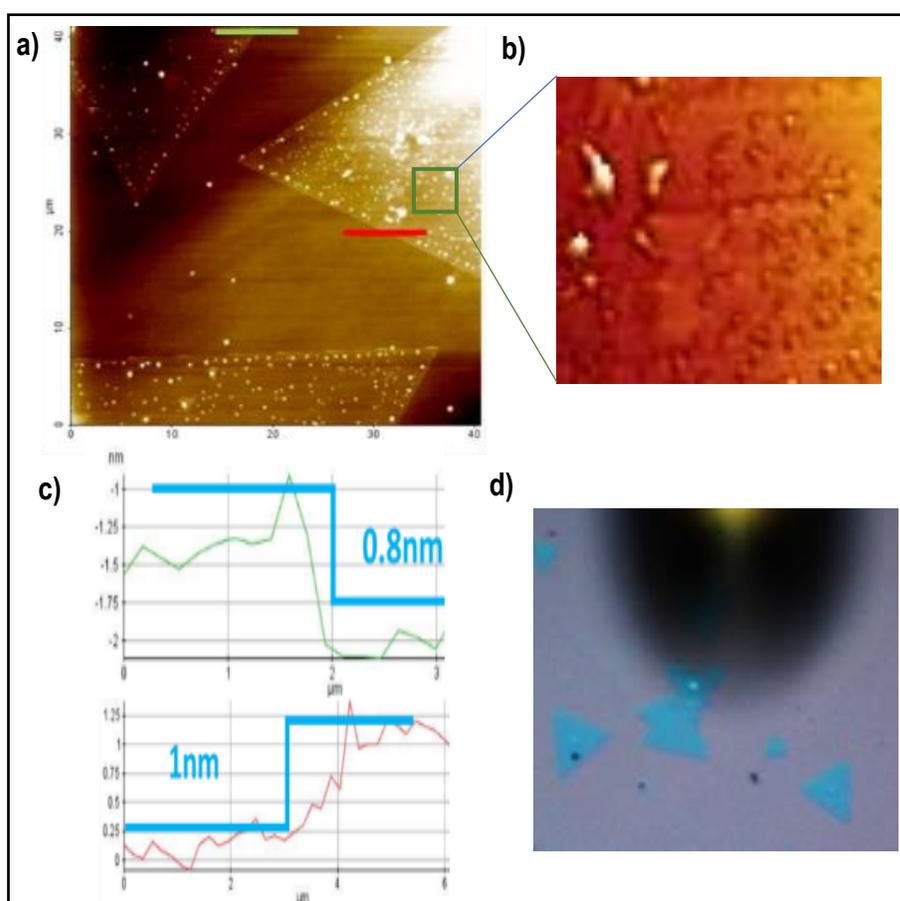


Figura 35. a) Imagen topográfica de AFM de monocapas de MoS₂ transferidas; b) ampliación que muestra los residuos del polímero aun presentes; c) dos curvas del perfil topográfico de dos monocapas; d) imagen óptica del sustrato que muestra algunos triángulos transferidos. La mancha oscura es la sombra de la punta del AFM sobre el sustrato).

Un aspecto interesante que se observó en nuestras muestras fue la morfología de una frontera de grano que se produce cuando dos cristalitas vecinas coalescen durante su crecimiento en la síntesis.

La Figura 36a) muestra una imagen de AFM de dos monocapas de WS_2 tomada en modo de *fuerza lateral*. La frontera de grano se aprecia como una trinchera entre las dos monocapas. Dado que la orientación entre ellos es al azar, al encontrarse no forman un ángulo cristalográfico que facilite su fusión, provocando que cada uno de ellos continúe su crecimiento evitándose entre sí, generando la trinchera. Para dos cristales orientados al azar fusionarse al momento de juntarse implicaría la formación de enlaces Mo-S con ángulos extraños, lo que sería energéticamente menos favorable. Se puede lograr la formación de fronteras de grano más favorables en crecimientos epitaxiales de DMTs con el substrato adecuado.

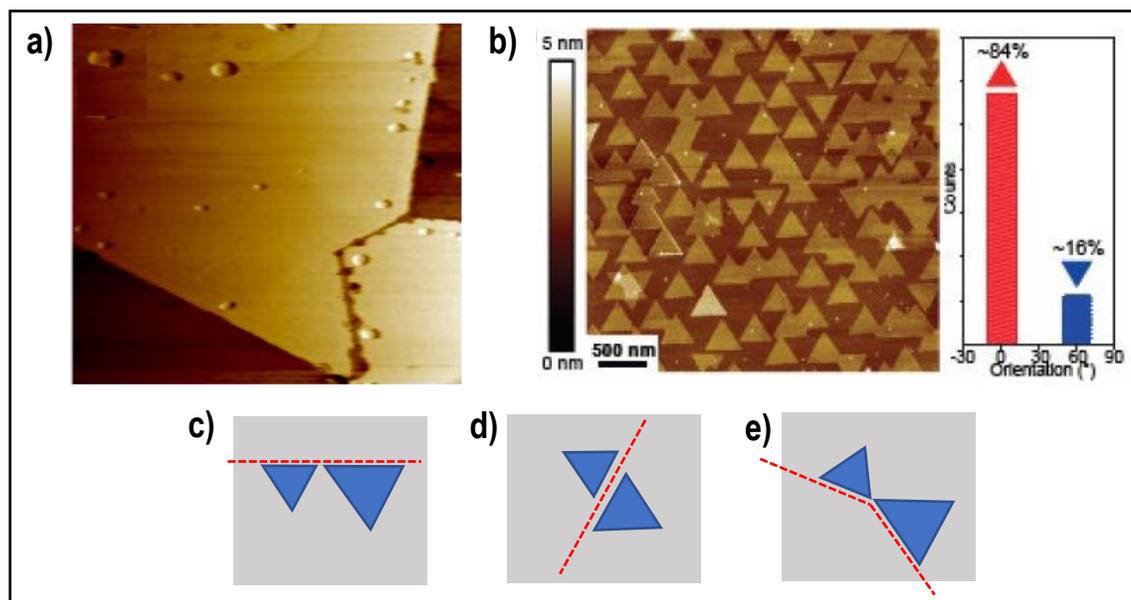


Figura 36. a) Imagen de AFM de una frontera de grano entre dos cristales de WSe_2 , formando una trinchera entre ellos; b) crecimiento con orientación preferencial de WSe_2 sobre hBN, el 84% de los cristales tienen la misma orientación [tomado de Zhang X, Zhang F, et al 2019]; c)–d) modelos de posibles orientaciones de dos cristales antes de coalescer. c) caso ideal; d) orientación opuesta (giro de 60°), formarían una frontera anti-fase; e) orientación aleatoria entre cristales, como el caso mostrado en a).

En la Figura 36b) se muestra un caso reportado de crecimiento epitaxial de WSe_2 sobre substrato de hBN, donde el 84% de ellos tienen la misma orientación, y el resto orientación opuesta (X. Zhang et al., 2019) (T. Zhang et al., 2019). Cuando cristales de orientación opuesta coalescen se forma lo que se conoce como una frontera anti-fase (*APB*, *anti-phase boundary*), también conocidos como frontera de inversión de grano (Du et al., 2016; Huang et al., 2022; Liang et al., 2021; Ly et al., 2016; Zou et al., 2013). Estas fronteras tienen un carácter metálico no deseable para las propiedades electrónicas de los DMT. Idealmente los

dominios de DMTs deberían tener la misma orientación y alineación que permita su coalescencia sin defectos.

En c)-e) se muestra gráficamente tres posibles casos de orientaciones de dos cristalitos que pudieran favorecer o no la fusión de sus redes cristalinas al momento de crecer. En c) es el caso ideal, en el caso d) formarían las fronteras APB anteriormente mencionadas, y en el caso e) formarían trincheras, como el observado en a) en nuestra muestra.

3.4 Resultados de la fabricación de heteroestructuras

En esta sección se presentan resultados de los primeros intentos de fabricar heteroestructuras en nuestro laboratorio utilizando el método de transferencia en húmedo descrito anteriormente. En la Figura 37 se muestra los resultados de transferir monocapas de MoWS_2 sobre MoS_2 /silicio visualizados por microscopía óptica. Se observan que aquellas que fueron transferidas sobre el sustrato (MoWS_2) muestran un daño estructural considerable, consecuencia del proceso de transferencia que se explicó anteriormente. a Figura 38 muestra imagen de AFM con mayor resolución y de microscopía óptica de la zona de traslape de dos hojuelas. Claramente se aprecia la cantidad de residuos no deseados depositados por el proceso de transferencia.

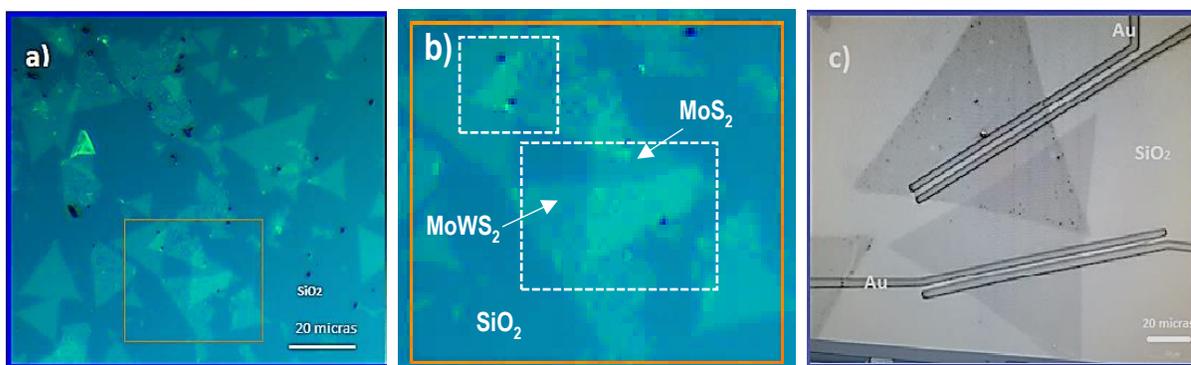


Figura 37. a) heteroestructuras formadas por monocapas de MoWS_2 y MoS_2 ; b) imagen ampliada de la imagen en a). El cuadro blanco muestra la zona donde se localizan dos hojuelas traslapadas; c) heteroestructuras con contactos metálicos de Au fabricados por litografía para llevar a cabo mediciones eléctricas a cada hojuela individualmente, y a la heteroestructura. Por el daño que se observa en su superficie, el triángulo superior de DMT fue el transferido sobre el sustrato [imagen cortesía del Dr. Néstor Perea, PennState University].

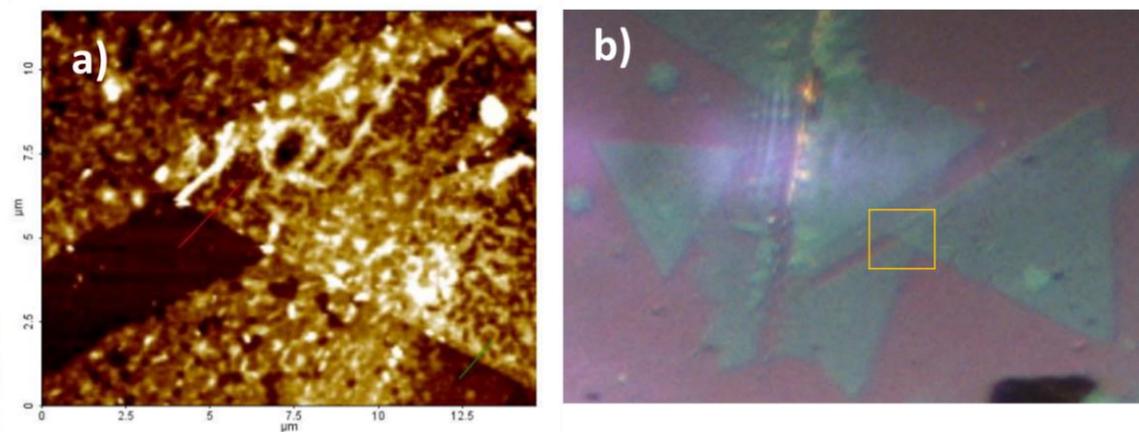


Figura 38. a) Imagen de AFM y b) de microscopía óptica de la región de traslape de dos hojuelas de DMT sobre sustrato de óxido de silicio. Se aprecia claramente los residuos del polímero de transferencia.

Reportes teóricos que dos estructuras apiladas con la disposición geométrica de dos semiconductores con diferente brecha de energía predicen la alineación de sus densidades locales de estados, dando origen a su vez a un alineamiento de la brecha de energía, similar a lo que ocurre con los semiconductores convencionales (Deng et al., 2020; Jain et al., 2020; Xie et al., 2020). Lo cierto es que químicamente existen muchos pormenores que implican severas diferencias con la teoría. Además, experimentalmente la garantía de poder obtener capas prístinas alineadas libres de contaminantes es un reto de la fabricación de dispositivos aun en la actualidad.

En una serie de experimentos intentamos transferir monocapas o multicapas de DMTs a sustratos conductores con el propósito de observarlos por microscopia de efecto túnel (STM). La Figura 38 muestra el resultado de uno de estos intentos. El sustrato utilizado fue un sustrato de silicio metalizado con Au con un patrón cuadrado de pequeñas protuberancias. De la imagen de AFM y los trazos topográficos de alturas se deduce que se trata de un material DMT en bulto. Por otro lado, la imagen (inferior) de STM revela una superficie muy corrugada, posiblemente contaminada por el proceso de preparación. Este método no es el ideal si se pretende caracterizar DMTs por STM. Otro método es utilizar el DMT en el sustrato donde fue sintetizado (SiO_2/Si), y fabricarle un contacto metálico por litografía. El proceso implica cubrir el DMT con un polímero, grabar en él, metalizar la superficie, y después remover el polímero. De nuevo, estamos contaminando la superficie del cristal con el polímero. La siguiente dificultad es lograr posicionar la punta del STM sobre el microcristal. Otra opción más “limpia” consiste en transferir hojuelas sobre el electrodo de Au e in situ exfoliar. De esta manera, la superficie del DMT nunca se contamina.

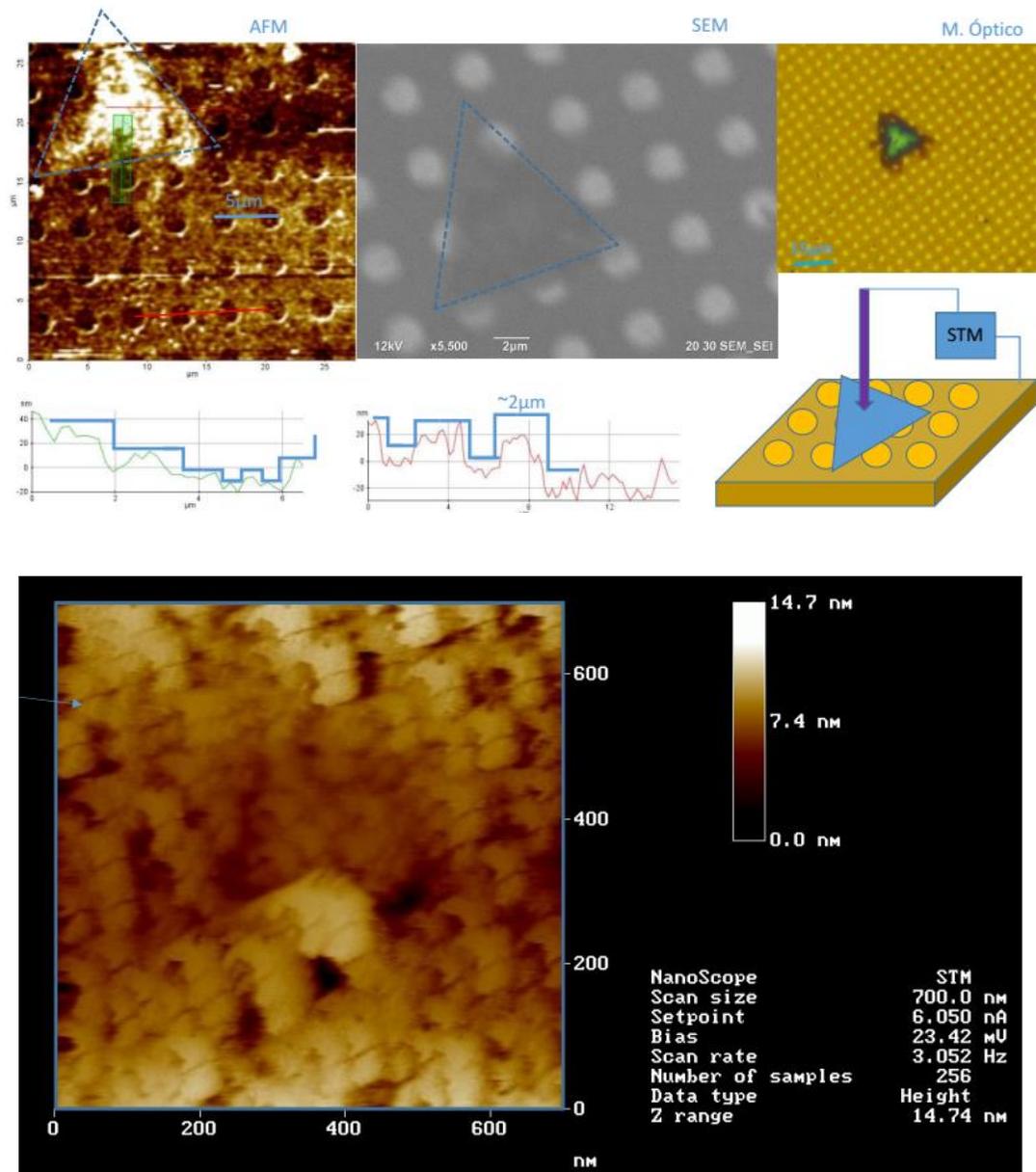


Figura 39. Transferencia de DMT en bulto sobre sustrato metalizado para su medición por STM. Se muestran imágenes de AFM, SEM y por microscopía óptica. Abajo, imagen de una microscopía de STM.

3.5 Conclusiones

La idea de transferir las monocapas para la creación de una heteroestructura artificial ya es un reto considerable, sin embargo, es de importancia transferir a diferentes sustratos monocapas y bicapas de

diversos materiales con éxito para poder estudiar estas heteroestructuras por medio de otras técnicas de análisis capaces de medir experimentalmente sus propiedades eléctricas y ópticas.

En una la serie de experimentos realizados donde intentamos transferir monocapas limpias de DMTs a sustratos conductores con el ideal de hacer buenas medidas de microscopia de efecto túnel STM concluimos que esta clase de experimentos está en fase de desarrollo, pero aquí mostramos nuestros primeros resultados preliminares y los pormenores técnicos que conlleva la medición.

Logramos transferir monocapas de DMT y fabricar heteroestructuras sobre sustratos de silicio. Observamos que el proceso inevitablemente contamina las superficies con el polímero utilizado durante la transferencia. Existen tratamientos reportados para eliminar parcialmente el contaminante, en un trabajo futuro se pretende incursionar en mejor el método de transferencia o modificarlo totalmente para evitar este problema.

Capítulo 4 Resultados sobre corrugaciones y defectos cristalinos en capas de WSe₂

4.1 Resultados de Síntesis de cristales WSe₂ sobre Si

En esta sección se presentan los resultados del estudio del dicalcogenuro de metal de transición (DMT) WSe₂, en particular los efectos de crecimiento de monocristales, la región que corresponde a las primeras cuatro capas y el efecto que el estrés mecánico influye en el crecimiento en las primeras etapas, dando origen a la formación de corrugaciones en la superficie. Las corrugaciones se identifican en su morfología por sus características ondulaciones superficiales observadas por la técnica de microscopía de fuerza atómica. También presentamos resultados de espectroscopia Raman asociados a las señales de baja energía correspondiente a los modos de resonancia laterales, además de estudios de fotoluminiscencia (PL) de alta intensidad que es de esperarse en estos materiales en la escala de región de monocapa por tener una transición de banda directa.

4.1.1 El crecimiento de monocapas de WSe₂

Para la síntesis de monocapas de WSe₂, adaptamos el método utilizado por (Y.-H. Chang et al., 2014; Gong et al., 2016) Los crecimientos se realizaron en un tubo de cuarzo de 25mm de diámetro. Se colocó polvo de selenio (100 mg, Alfa Aesar) en un crisol de cerámica en la región *rio arriba* cercana a la entrada del gas de arrastre fuera de la sección caliente del horno, donde la temperatura se controló mediante una cinta calefactora externa. La mezcla de polvos WO₃/NaCl (27 mg WO₃, Sigma-Aldrich; 3 mg NaCl, Sigma-Aldrich) (como precursor de W y la sal como catalizador) se colocó dentro de otro crisol cerámico posicionado en la región central del horno, aproximadamente 24-26cm de distancia del crisol de Se. Los substratos de SiO₂/Si de 14 mm×10mm de área con 300nm de óxido se colocaron inclinados dentro del crisol recargados sobre la pared y sobre el polvo, con la cara pulida encarando al material. Dentro del mismo crisol también se colocaron substratos de Si ultraplano tipo-p (Alpha Nanotech, Inc.) altamente dopado de 5mm× 5mm (rugosidad < 0.5nm). Para la evaporación controlada del selenio se usó una cinta calefactora enrollada alrededor del tubo de cuarzo, y su potencia se programó con un controlador para generar una rampa de temperatura de 22°C a 375°C en 25 minutos, y permanecer a esa temperatura durante 4 minutos para la reacción. De manera similar, el calentamiento del horno en su zona central fue una rampa, de 22°C a 1050°C en 25 minutos, donde permaneció también por 4 min. Tanto el gas argón (118 sccm) como el gas

hidrógeno (2 sccm) se introdujeron en el tubo al comienzo del calentamiento para purgar el sistema, reduciendo el flujo de argón a 18 sccm 5 minutos antes de que el horno alcanzara la temperatura final a 1050°C. Después de la reacción (29min) el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente de forma natural, manteniendo el flujo del gas de arrastre.

4.1.2 Espectroscopia Raman y fotoluminiscencia (PL)

Las muestras sintetizadas de WSe_2 se caracterizaron primeramente en su morfología y su emisión de fotoluminiscencia (PL). La Figura 40a) muestra una imagen de SEM de los microcristalitos de WSe_2 , donde llegan a recubrir el sustrato de Si en ~50%. Se puede afirmar que la forma dominante de WSe_2 es triangular con orillas serradas. En b) se muestra la imagen correspondiente de PL de la misma zona, donde los DMT aparecen iluminados con 488nm. Las áreas señaladas en círculos denotan solo dos zonas donde ocurrió un crecimiento de dos o más monocapas. Esto se confirma porque en la imagen b) de PL aparecen oscuros los segundos cristalitos. Es bien conocido que la emisión se apaga fuertemente para 2 o más capas de DMTs.

Para caracterizar la emisión de PL se seleccionó el cristalito señalado en el recuadro de la Figura 39a). La Figura 40 muestra el espectro de emisión de PL de esta hojuela, junto con su imagen de SEM e imagen de fotoluminiscencia. El espectro está centrado en ~1.61eV con forma gaussiana, sin evidencia aparente de otras emisiones presentes, cuando menos en esta ventana de energías.

Esta emisión corresponde al excitón A del WSe_2 de una transición de banda directa y concuerda con el reportado en la literatura para una monocapa (Zhao et al., 2013). El excitón B se localiza a energías mayores ~2eV y no aparece en este espectro. En c) se muestra el diagrama de estructura de bandas para WSe_2 en monocapa calculado por Roldán (Roldán et al., 2014), las transiciones directas para los excitones A,B se muestran claramente, y la diferencia de energía entre ambos se debe al desdoblamiento (*splitting*) de la banda de valencia por el acoplamiento espín-órbita (Δ_{SO}).

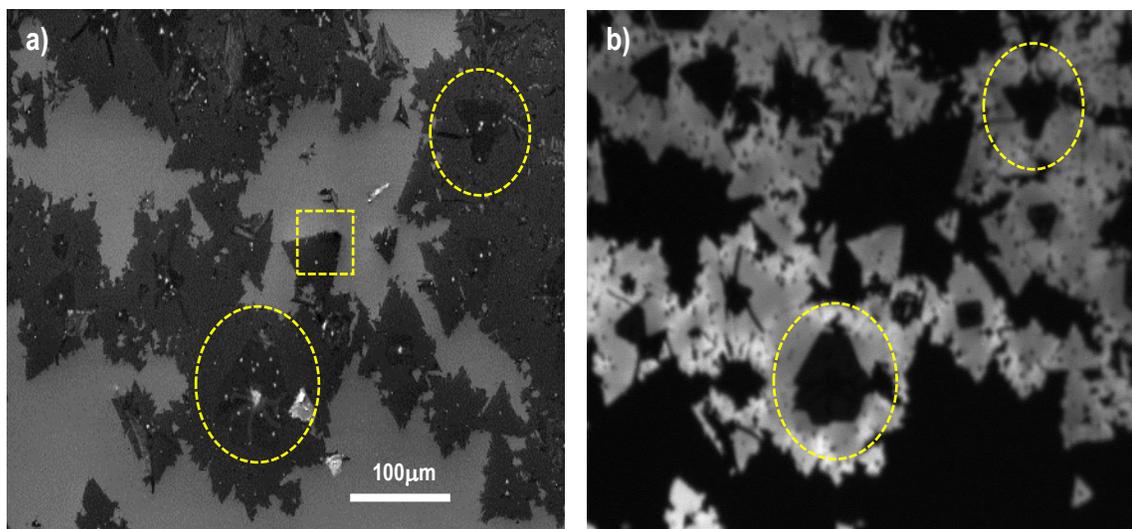


Figura 40. a) imagen de SEM de WSe_2 crecidos sobre SiO_2/Si . La forma dominante de los cristalitas es triangular con orillas serradas. b) imagen de emisión de PL de la misma zona. Los círculos señalan zonas donde creció una segunda capa de WSe_2 .

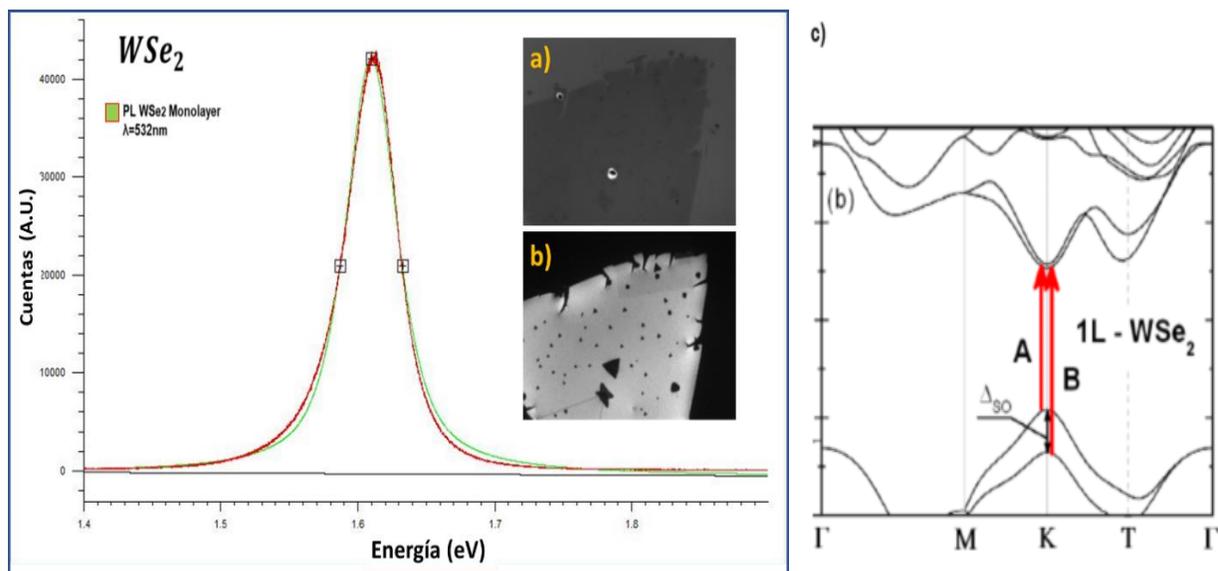


Figura 41. Espectro de fotoluminiscencia (PL) de una monocapa de WSe_2 crecida sobre substratos de SiO_2/Si ; a) y b) imágenes de la monocapa de SEM y PL respectivamente donde se tomó el espectro en forma puntual; c) estructura de bandas del WSe_2 en monocapa (tomado de Roldán 2014).

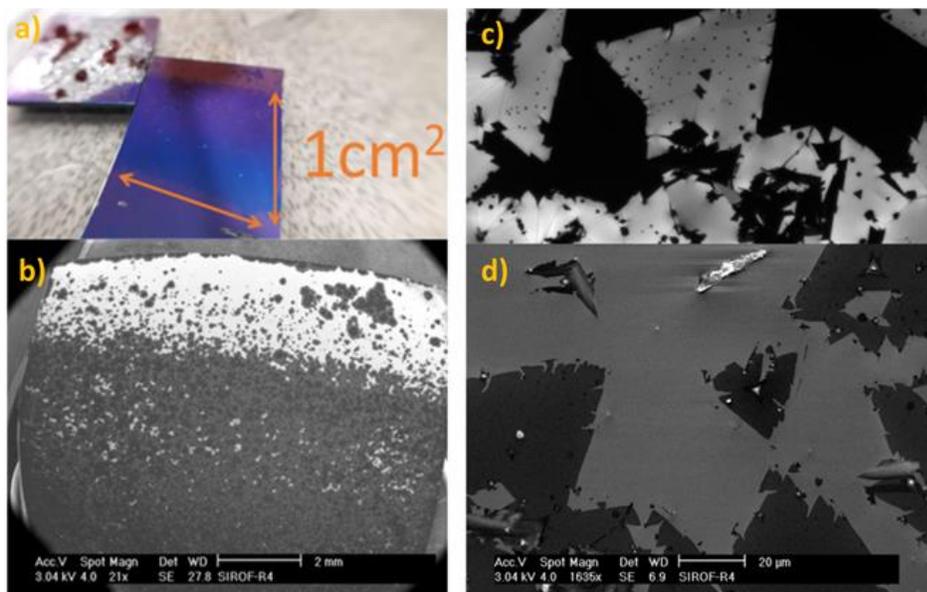


Figura 42 Panel de imágenes del crecimiento a gran área (1cm²) del WSe₂ sobre SiO₂ (a) imagen óptica (b) imagen de SEM a 2mm (macroescala) (c) señal de PL de cristales WSe₂ de 20 micras y (d) Misma región por SEM.

La Figura 43 muestra el espectro Raman obtenido para una zona del sustrato recubierto con WSe₂. Se identifican los modos de vibración E_{2g}¹ (en el plano) 250 cm⁻¹ y A_{1g} (fuera del plano) ~253 cm⁻¹ muy cercanos entre sí. Se ha demostrado que estos dos modos tienen una dependencia con el número de monocapas, donde el primero se “endurece” mientras que el segundo se “relaja” con el aumento del espesor (Zeng et al., 2013).

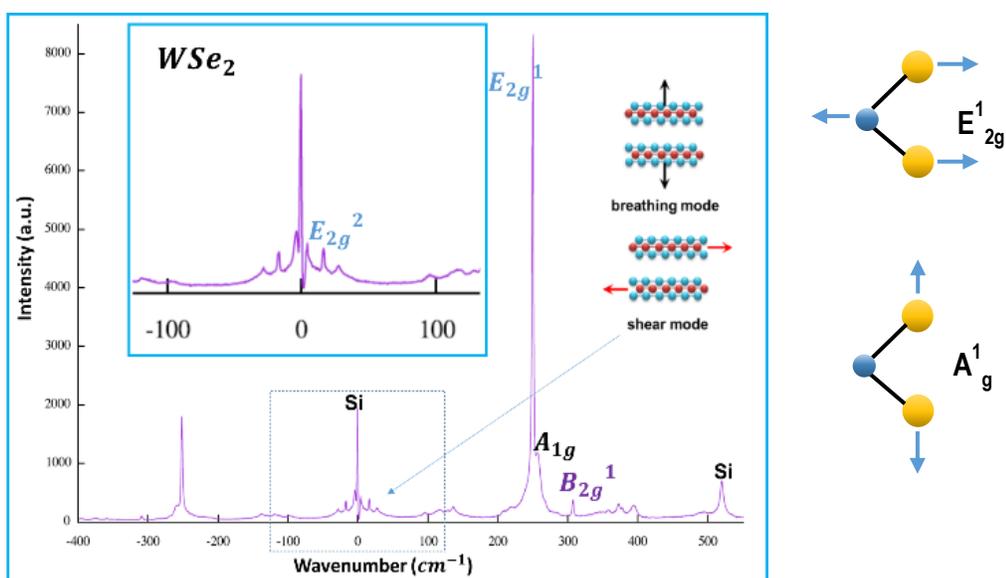


Figura 43. Espectro Raman del WSe₂, que muestra los modos E_{2g}¹ ~250 cm⁻¹ y A_{1g} (fuera del plano) ~253 cm⁻¹ de una monocapa.

El crecimiento de WSe_2 sobre SiO_2 está bien reportado en la literatura, los experimentos aquí presentados coinciden con las características del material en cuanto a valores de resonancias Raman y longitudes de onda de emisión PL, en la siguiente sección nos enfocaremos en monocristales crecidos sobre Si ultraplano.

4.1.3 Medición de monocristales individuales por AFM

En esta sección nos adentramos en el estudio de monocristales de WSe_2 crecidos sobre cristales de silicio, para ver el efecto del sustrato en la morfología y crecimiento de los cristales. En la Figura 44a) se muestra la imagen de AFM de un monocristal triangular de WSe_2 de alrededor de 10 micras por lado crecido en sustratos de Si ultraplano (rugosidad $<0.5nm$), en el recuadro a 3D se logra percibir un ligero escalón en la orilla del cristal, sugiriendo que se trata de un cristal de 2 monocapas. En b) se muestra la imagen óptica y en c) su fluorescencia, ésta última demuestra que la emisión proviene de la monocapa inferior del cristal, similar a la mostrada en la Figura 44.

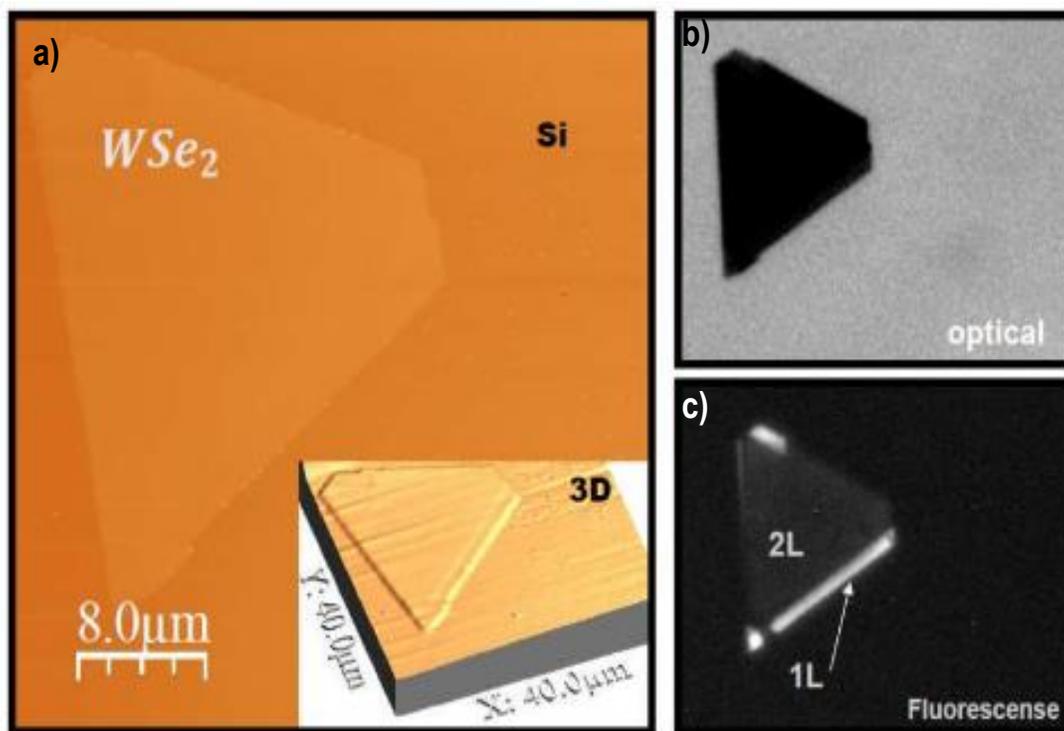


Figura 44 Comparación de un cristal por a) AFM que muestra claramente un escalón debido al crecimiento de una segunda monocapa; b) microscopía óptica y c) de fluorescencia. La emisión proviene de la monocapa inferior del cristal, con la emisión a través de la segunda monocapa fuertemente suprimida.

Al seguir explorando la muestra encontramos un cristal hexagonal ideal para medir el escalón que nos permitirá discernir entre capas para los cristales similares en la muestra, encontramos haciendo la misma comparación entre imagen óptica e imagen de fluorescencia. En la Figura 45 mostramos que un solo monocristal puede tener varias capas y crecimientos que aparecen más gruesos en la región central.

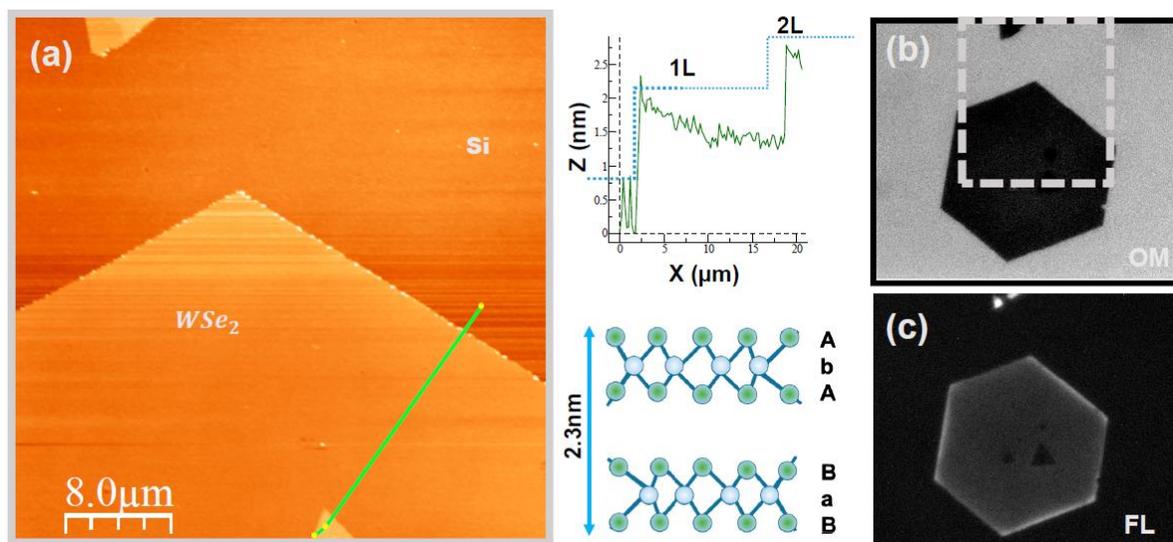


Figura 45. a) Imagen de AFM del cristal hexagonal de WSe₂/Si-p de dos monocapas que forman el hexágono cada capa tiene ~1 nm de longitud y ~2,3 nm en el borde. (b) Área observada en a) del cristal hexagonal completo, y (c) imagen de fluorescencia, que muestra el brillo típico proveniente de las orillas del monocristal.

Los crecimientos verticales de varias capas pueden presentar apilamientos tipo AbA y BaB [ver Figura 45] según los vecinos cercanos de la red, esto tiene un efecto en la dinámica de red fonónica que se puede detectar en las resonancias Raman, para ello hay que hacer un estudio detallado en las regiones cercanas al crecimiento de estas capas a muy baja energía, ya que es ahí donde se pueden percibir estos efectos.

4.2 Modos laterales Raman, defectos cristalinos y corrugaciones en capas de WSe₂

El análisis Raman de baja energía medido por técnica microscopía confocal en las zonas cercanas a las primeras capas de crecimiento de cristales hexagonales muestran defectos cristalinos como de tornillo, provocando crecimientos de capa helicoidales. Posicionando el detector confocal en zonas cercanas al origen de estos defectos y haciendo un monitoreo de la zona por AFM podremos entender con mayor

claridad como varía de una capa a otra el comportamiento de la red. Los estudios previos de sistemas DMT en bicapa y tricapa han identificado que las capas actúan como láminas de cierta flexibilidad que pueden doblarse o arrugarse en la superficie dependiendo de las condiciones de tensión mecánica.

La técnica de Raman con el equipo Horiba LabRAM nos permitió hacer un análisis puntual en zonas específicas de un cristal hexagonal de WSe_2 . Los puntos de colores que se encuentran en la figura 46a) representan las zonas donde se midió el espectro Raman, en algunos casos se midió en dos zonas diferentes del cristal, pero con igual número de capas. A partir de la capa 2 se observó por AFM que las multicapas (3,4,5...) están concentradas en el centro del cristal, y no es posible distinguir de cuántas capas proviene la señal de Raman detectada. En la figura 46 (c) se indexan como iguales las asociadas a la misma terraza dentro del spot de medición del equipo.

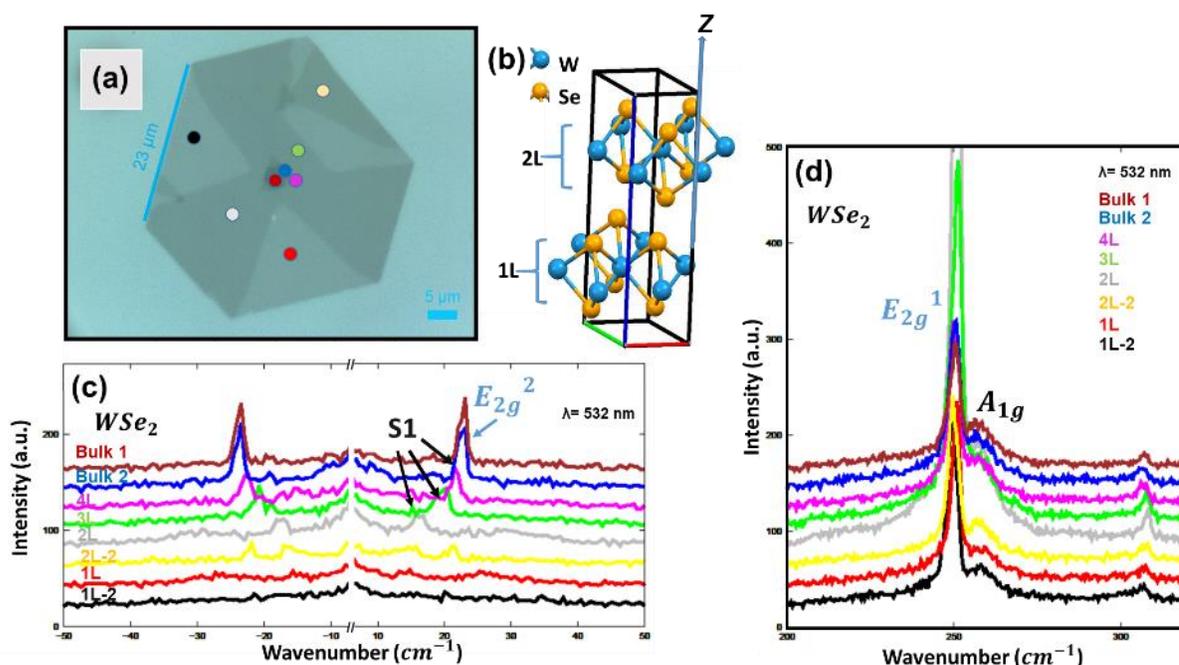


Figura 46 Espectros Raman de baja energía en capas de WSe_2

El resultado de los espectros de la Figura 44d) nos muestra la presencia los picos asociados a las resonancias E_{2g} y A_{1g} típicos un cristal de WSe_2 , similar a los mostrados en la Figura 42. pero el análisis en la región de baja energía es más detallado en cuanto a la estructura de picos, las señales que aparecen en esa región son característicos de la capa 2 y 3.

Cabe destacar que identificar visualmente los cristales y localizar en ellos el punto confocal donde se toma el espectro Raman es una gran ventaja que permite el equipo LabRAM. El mismo cristal se localiza y estudia posteriormente con el equipo de AFM para verificar el espesor de la capa, así es como combinando estas dos técnicas se puede entender a qué capa corresponde cada espectro.

Graficando los espectros y asociándolos a cada zona de cristalito se puede ver en qué región aparecen las resonancias de las señales asociadas a los modos de vibración laterales. En AFM también se puede analizar la dirección de crecimiento de los cristales siguiendo los escalones de capas en un corte de línea, el análisis de estas mediciones de la línea indica que hay un crecimiento de capas de forma espiral (tipo escalera de caracol), esto es conocido como defecto de dislocación helicoidal o crecimiento tipo tornillo. Los defectos cristalinos de tornillo se llaman así debido a que la superficie espiral formada por los planos atómicos alrededor de la línea de dislocación, estos se forman al aplicar un esfuerzo cizallante para producir una distorsión. La parte superior de la región frontal del cristal desliza una unidad atómica a la derecha respecto a la parte inferior. En este caso, el vector de Burgers es paralelo al plano que contiene la dislocación y perpendicular al plano de deslizamiento.

En nuestras muestras las condiciones de crecimiento sugieren que la dislocación helicoidal sea por la dinámica de rotación entre capas. Según la familia de espectros Raman aquí presentados la evolución de las señales asociadas que están entre 10 y 30 cm^{-1} dan información de esta dinámica rotacional, a su vez se confirma con el estudio local del espesor de capas por AFM.

Una manera de explicar el fenómeno de la rotación entre capas asociando por reglas de selección correspondiente a las resonancias de los Excitones A y C la paridad o imparidad en el apilamiento de capas intercaladas estudiado por (Rivera et al., 2018), por simetría de resonancias existen transiciones permitidas de Raman correspondientes a los batimientos laterales y la aparición de un desdoblamiento espín orbita en bicapas y tricapas rotadas de heteroestructuras de DMTs.

4.3 Análisis por microscopia de fuerza atómica de corrugaciones en capas de WSe_2

Para materiales en capas, la inclusión de una dislocación de tornillo es un concepto interesante, se entiende que la dislocación de tipo tornillo es una singularidad en el espacio que conecta diferentes capas de la estructura de cristal 2D en una espiral continua, es una discontinuidad de crecimiento que puede

crear complejidad adicional en apilamientos de capas más allá del nivel de unas pocas capas. Sin embargo, cuando se trata de estructuras de baja dimensionalidad es de importancia comprender sistemáticamente los efectos de las dislocaciones de tornillo sobre la nanoestructura y el apilamiento de capas de materiales MX_2 , estos efectos tienen un papel importante para comprender sus propiedades emergentes.

Las capas o también llamadas “nanoplacas” de WSe_2 pueden adoptar diversas formas y arreglos de apilamiento complejos, centrosimétricos y no-centrosimétricos, debido al número de capas, tipo de apilamiento y número de dislocaciones que definen el sentido de la rotación del tornillo. Más allá del simple comportamiento de crecimiento cristalino las nanocapas pueden exhibir un rango de propiedades ópticas y espectroscópicas. En la clasificación de la forma de la dislocación se observan espirales, explicadas según reporta trabajos previos de (Shearer et al., 2017).

Las explicaciones previas se enfocan sin embargo en el comportamiento en bulto y se calculó teóricamente que el origen corresponde a principios de mínima energía por la configuración de los orbitales en el campo cristalino de los primeros vecinos (Liang et al., 2021; X. Zhang et al., 2019). Según las conocidas reglas de cristalografía atómica de apilamiento, se mantienen los enlaces covalentes laterales de la molécula, pero las fuerzas de van der Waals de menor energía en la dirección z permite una serie de efectos dinámicos que desplazan ligeramente los vecinos en la dirección z, permitiendo así según la paridad o imparidad de empaquetamientos ABA, BAB, AA, BB en los átomos de Se.

A continuación, se describen los resultados de microscopía de AFM que revelan curiosas estructuras en las superficies microcristalitos WSe_2 que fueron crecidos sobre sustratos de Si ultra planos, que pueden presentar propiedades eléctricas y ópticas muy peculiares. Estas curiosidades se caracterizan por tener la apariencia de arrugas en la superficie, como las de una sábana sobre una superficie plana. La primera de ellas se muestra en la Figura 47. Se trata de un cristal multicapas en forma triangular de $\sim 17\mu$ por lado, a) y b). En su interior se puede apreciar el crecimiento de múltiples capas, 2,3,4.... evidente por los múltiples contrastes de la imagen. En c) se muestra la zona central del cristal, donde se aglomeran varias capas con morfología pseudo-hexagonal, y ya se puede ya apreciar las arrugas o corrugaciones. En d) se muestra a mayor ampliación la zona delimitada por el recuadro en c). Estas corrugaciones parecen emanar hacia afuera terminando perpendicularmente a alguno de los lados u orillas rectas del cristal, formando “hilos” sencillos, o dobles que corren en forma paralela.

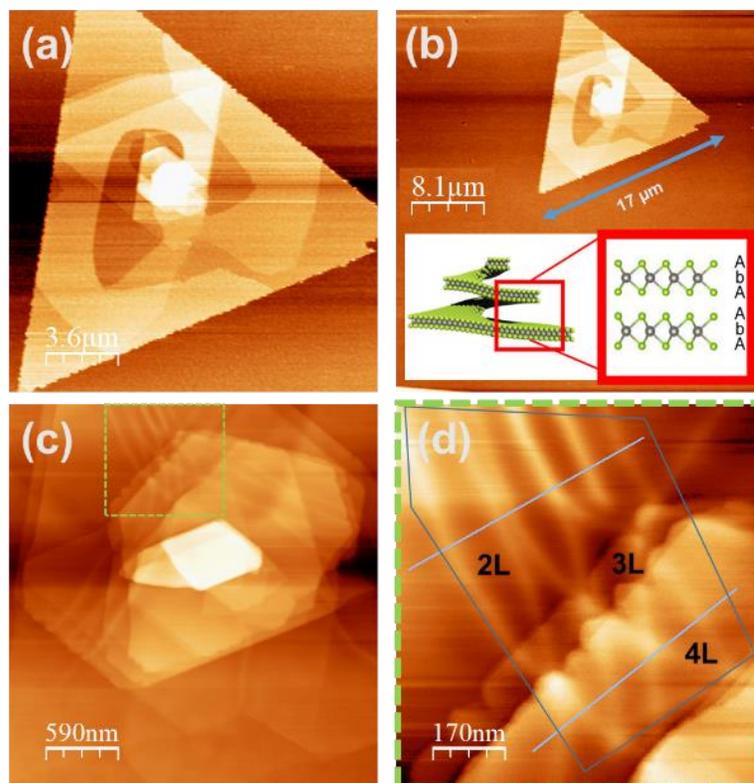


Figura 47. a) Imágenes de AFM de un cristal triangular de WSe_2 con varias capas, b) esquema del posible defecto tipo tornillo presentado en la micrografía de AFM; (c) zona central del cristal con aglomeración de varias capas; (d) imagen de mayor amplificación, mostrando corrugaciones sencillas y dobles.

En otra zona del sustrato se encontró un cristalito de WSe_2 de forma hexagonal, con corrugaciones similares. En la Figura 48a) se muestra la zona central de este DMT, tiene una segunda capa en forma triangular, y sobre ésta, múltiples capas en forma hexagonal como se muestra en b). Las corrugaciones tienen las mismas características de la muestra descrita anteriormente, parecen abarcar varias capas. Una posible explicación es que se formaron en una capa inferior (por estrés en la monocapa), y la monocapa que creció encima adoptó la misma corrugación en su superficie, así sucesivamente para las siguientes capas. Otra posibilidad, es que se hayan formado en las últimas capas que crecieron, y después se trasladaron hacia abajo. Sólo una simulación con teoría de elasticidad de películas ultra delgadas podría responder esta incógnita.

Un trabajo de revisión muy completo sobre corrugaciones y arrugas en grafeno se reportó por (Deng & Berry, 2016), donde se demuestra que la diferencia de coeficiente de dilatación térmico entre el sustrato y el grafeno puede ser el responsable de las morfologías observadas. No parece ser la explicación correcta

para nuestro caso de WSe_2 , ya que las arrugas que observamos son entre capas del mismo material, con el mismo coeficiente térmico. Otra explicación tendrá que encontrarse, dejando pues el problema abierto para un interesante trabajo a futuro.

Considerando el concepto de apilamiento intermedio las permutaciones y combinaciones según sean las posibilidades de mayor número de capas darían origen a una cristalografía compleja, que tiene sus fases tempranas en los crecimientos de unas cuantas capas. En nuestros resultados argumentamos que el origen de las corrugaciones es debido a estas transiciones apenas perceptibles de gradientes en el tipo de apilamiento, un apilamiento incipiente de unas cuantas capas pero que de converger el crecimiento al bulto deriva en las placas mixtas y complejas. Estas secuencias de apilamiento que da origen a corrugaciones pueden ser consideradas como la información temprana de un apilamiento complejo de WSe_2 que da origen estructural al crecimiento de nuevos polimorfos estructurales y que se ha reconocido por la comunidad de este campo de investigación como un tipo-SiC idea que corrobora lo calculado teóricamente por Shearer y Saito (Saito et al., 2016). La figura 48 nos muestra otra panorámica de la corrugación por AFM la separación entre las regiones altas y bajas de la corrugación nos demuestra alturas del orden de la bicapa del WSe_2 .

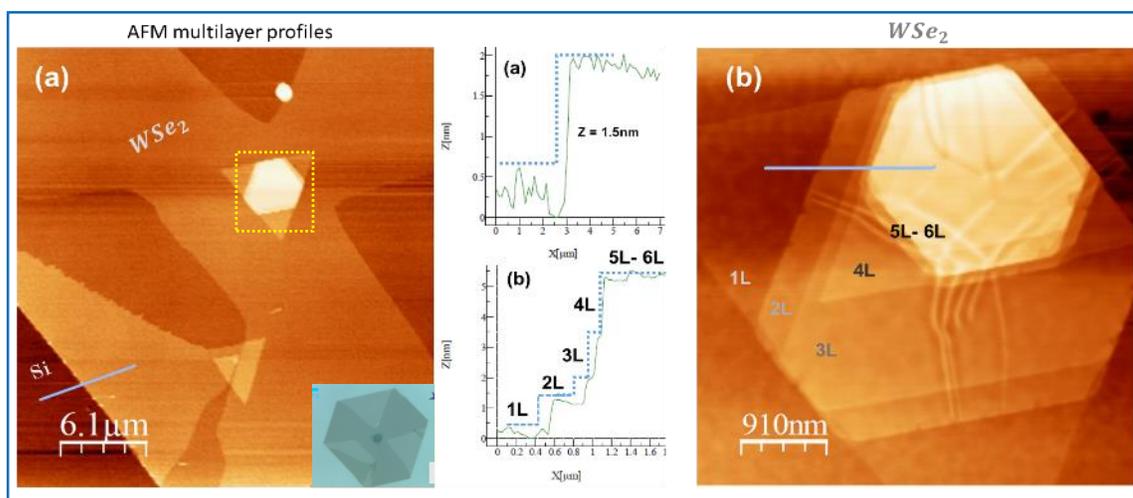


Figura 48. a) cristal hexagonal de WSe_2 , con un crecimiento triangular en el centro, y sobre de él múltiples capas hexagonales; b) detalle de la zona centro del cristal, donde se aprecian las corrugaciones que se marcan en varias monocapas.

Este peculiar resultado es importante ya que la idea de la flexibilidad a la nanoescala en monocapas de DMT es un concepto que tiene implicaciones físicas de interés por los fenómenos de confinamiento cuántico que se pueden originar en estas nanoestructuras una corrugación prolongada y controlada puede

funcionar como guía de onda o presentar fenómenos de transporte electrónico similares a los de pozos y puntos cuánticos, en la figura se muestra que lo que origina estas corrugaciones es la frustración de la rotación de dos planos del cristal hexagonal, la mecánica entre capas es visible en la micrografía de AFM pues se puede identificar los escalones de cada capa claramente.

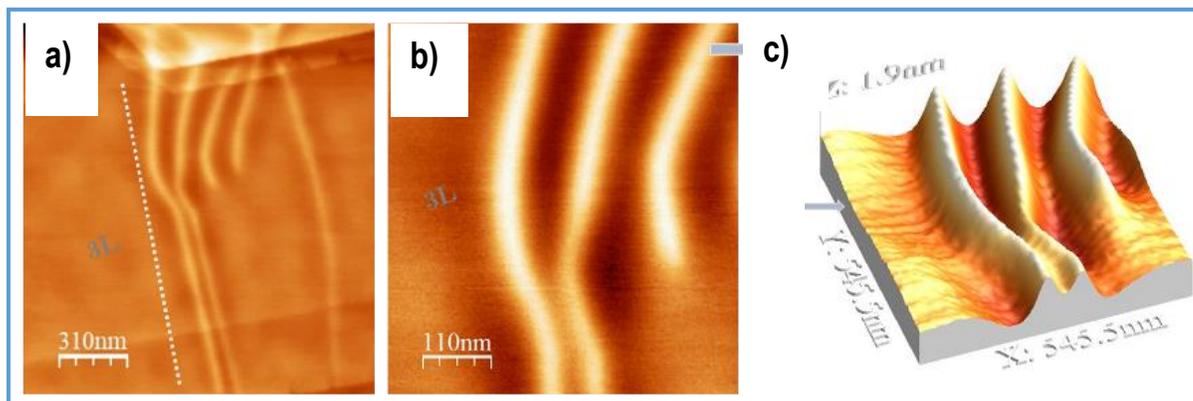


Figura 49. a) y b), detalle de la morfología de las arrugas en WSe₂. c) visualización tri-dimensional que muestra las alturas de las corrugaciones.

4.4 Conclusiones

Las señales de Raman aquí incluidas corroboran el comportamiento que da origen a deslizamientos de planos en la dirección XY como consecuencia de las roto-dislocaciones que, además, en las imágenes se ve claramente como presentan un deslizamiento evidente con respecto a la línea de crecimiento centrosimétrica. La señal indexada como S1 va variando conforme se aumenta el espesor de las capas, ese desplazamiento puede ser asociado a una diferente zona o ángulo de apilamiento entre las capas pues la resonancia aparece hasta encontrarse con un pico principal y desaparecer en las capas más gruesas, en el monitoreo de estas señales de baja energía se encuentra una información asociada a las reglas de selección entre rotación de planos aún desconocida por nosotros, pero también de una novedad en la comunidad científica de esta área, ya que se han reportado rotaciones que dan origen a rugosidades en grafeno y otros materiales 2D que siguen siendo un problema abierto en el área. Los datos aquí reportados están en espera de una colaboración teórica para dar una comprobación a las hipótesis aquí planteadas.

Experimentalmente conocemos de cerca las condiciones de síntesis y podemos reproducir los experimentos para seguir buscando más datos. Haciendo un énfasis en estas corrugaciones perceptibles a

partir del centro del cristal, la zona de mayor altura, notamos que la arruga se prolonga aproximadamente por 600 nm en la superficie y que su altura máxima es de aproximadamente 2nm lo que implica que la arruga podría ser del orden de la altura de una bicapa de un material típico de estructura MX_2 .

Capítulo 5 Conclusiones y perspectivas

5.1 Del sistema $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$

Los resultados presentados por el análisis de espectroscopia Raman en el sistema $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ hace evidente que las resonancias asociadas a los excitones A y C es extremadamente relevante para la intensidad en la zona central del espectro de MoS_2 (Carvalho et al., 2015). Como se present en la figura 7a), en el rango $1.8 > x > 0.4$, la intensidad de los picos $\text{MoS}_2\text{-A}_{1g}$ tienen un incremento fonónico, en particular cerca de $x=2$. El incremento de la señal s puede atribuir a la resonancia con el exciton A, que está cercano a la energía del láser en $x=1.8$ (Nguyen et al., 2018; Zhang et al., 2015). El mismo razonamiento se puede aplicar las otras longitudes de onda de laser donde se encuentra el exciton Co. De hecho, dado que los excitones C del MoSe_2 en bulto esta más cercano a las energías bajas que en el MoS_2 se puede entender que el MoSe_2 se encuentre fuera de resonancia para ese exciton C. Este comportamiento se traslada al rango de $1.8 > x > 0.4$, donde se puede observar que la intensidad de los picos $\text{MoS}_2\text{-A}_{1g}$ y E_{2g} se incrementan a medida que x decrece.

Otra conclusión interesante es la aparición de picos en ~ 225 y 255cm^{-1} que se pueden notar a partir de $x \sim 0.2$, y cambian a frecuencias más altas y más bajas, respectivamente, a medida que aumenta el contenido de Se. Estos dos picos parecen fusionarse hacia el modo A_{1g} de MoSe_2 . Esto coincide con lo observado por Mahjouri-Samani et al., quienes informaron un cambio similar del modo A_{1g} , junto con un segundo pico a frecuencias más altas. En ese estudio, los autores realizaron simulaciones computacionales para explicar el nuevo pico observado experimentalmente en $\sim 250\text{cm}^{-1}$. Dicho pico impulsado por defectos, que se asoció directamente con un material con una alta densidad de vacantes de selenio, se suaviza cuando la concentración de defectos disminuye. El modo A_{1g} , por el contrario, se suaviza cuando aumenta la concentración de vacantes de selenio, lo que es consistente con el comportamiento que observamos en nuestros datos experimentales. Por lo tanto, existe la posibilidad de que dicho pico impulsado por defectos también pueda estar asociado con una alta densidad de átomos de azufre que reemplazan a los átomos de selenio. Hemos demostrado que el método CVT es un método de síntesis confiable para el crecimiento de cristales en bulto de $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$, debido a sus parámetros de crecimiento cercanos al equilibrio. Los resultados de EDS muestran que esta técnica permite un excelente control del contenido de Se/S en las soluciones sólidas de $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$, ya que la relación de concentración de ambos calcógenos en el primer paso de crecimiento coincide con la determinada por EDS. El mapeo EDS no muestra evidencia de separación de fases, sino todo lo contrario, observamos soluciones sólidas

homogéneas de los cristales. Los datos de difracción muestran un aumento en el espacio atómico interplanar de la red estructural a medida que aumenta la relación Se/S.

Los escaneos de línea XPS de los picos de Mo-3p_{3/2} y 3p_{5/2} muestran un cambio claro y gradual hacia energías de enlace más bajas como x tiende a 0 (contenido creciente de Se), terminando con energías de enlace correspondientes a MoSe₂ puro. El cambio gradual de la relación Se/S en las muestras también se refleja en el comportamiento complejo observado de los espectros Raman, con los modos activos en los puntos de composición extremos (x=0, x=2) correspondientes a MoSe₂ y MoS₂ puros. Las variaciones de intensidad de los picos Raman sobre los cambios en la energía del láser se han atribuido a efectos de resonancia. Por lo tanto, los estudios EDS, XRD y XPS han permitido la identificación de firmas Raman asociadas con todas las soluciones sólidas estudiadas, lo que permite la identificación óptica de una determinada composición de S-Se basada únicamente en la espectroscopia Raman.

5.2 De las corrugaciones en WSe₂

Desconocemos cuál es el origen de las arrugas observadas en WSe₂, las imágenes parecen indicar que se forman debido al estrés interno de las múltiples capas del DMT. Diferencias en los coeficientes de expansión que explica las corrugaciones en grafeno no parece aplicarse en este caso. Se requieren estudios ópticos de campo cercano. STM, Raman puntual y otras técnicas locales con reproducibilidad suficiente para determinar la naturaleza de estas interesantes estructuras deformadas.

5.3 De la transferencia de heteroestructuras y instrumentación desarrollada para el estudio de materiales 2D

Como conclusión podemos decir que el método de transferencia en húmedo es una de las opciones más prácticas que existen para fabricación artesanal de bicapas a pesar de sus contrariedades técnicas, sigue teniendo problemas de control de localización ya que las capas se forman al azar, con la experiencia adecuada resulta una metodología sencilla que con paciencia y práctica suficientes puede generar bicapas prístinas para estudios de heteroestructuras, en el caso ideal se trata de remover la mayor parte de los

residuos sin afectar a los cristales triangulares, también de ayudar a la conformación de las heteroestructuras con tratamientos térmicos, aun así la técnica aún se considera en una fase temprana y artesanal en el sentido de que dependerá mucho del laboratorista obtener una metodología cuidadosa que de buenos frutos, como analogía se puede entender como un clivaje moderno para el cual se requiere un entrenamiento profundo de la técnica y muchas horas de práctica.

Uno de los inconvenientes que presenta en particular con la técnica de AFM es que la resolución que se alcanza operando en condiciones normales (de resolución lateral) es bastante menor que la que se obtiene con otras técnicas similares como la microscopia de efecto túnel (STM). Por otro lado, la técnica STM requiere superficies conductoras para hacer topografía y espectroscopia, sobre todo se busca resolución atómica las capas transferidas a un material conductor deben estar libres de residuos.

La señal en AFM decae más lentamente con la distancia (ley de potencia) en comparación con el decaimiento en STM (exponencial). De este modo, mientras que en STM solo el ápice de la punta contribuye a la formación de la imagen, el área de interacción en AFM es considerablemente mayor. en AFM representan la topografía de la muestra de un modo bastante más fiel que en el caso del STM.

Después de estos experimentos logramos entender a detalle los pormenores experimentales que implica el apilamiento de capas prístinas, aun con la tecnología adecuada las implicaciones técnicas que implican la fabricación de dispositivos semiconductores de baja dimensionalidad tales como diodos o transistores, la aplicación de contactos eléctricos y la naturaleza de los valores de medición sigue siendo un problema abierto con el que aun trabajan grupos de investigación en el mundo.

5.4 Conclusiones generales y trabajo futuro.

Entre la síntesis y el dispositivo hay una serie de desafíos por resolver, la justificación de un dispositivo TMDS multicapa que logre incorporarse a la tecnología actual todavía tiene desafíos en el campo de materiales 2d. Sin embargo, se puede decir con certeza que las primeras indicaciones para una química de defectos estable y controlada comienzan con la obtención de material suficiente para realizar estudios de prueba de concepto, conociendo y aprovechando bien las técnicas de caracterización de los DMTs se puede entender el comportamiento de sus propiedades físicas.

En cuanto a los objetivos de esta tesis se cumple con el objetivo general de sintetizar y caracterizar al nivel de las monocapas las estructuras tipo MX_2 (con M: Mo, W; X: S, Se), en esta tesis se logró encontrar mediante técnicas experimentales (Raman, XPS, AFM, SEM, EDS, PL) varias relaciones que existen entre la modificación controlada del entorno local de las diferentes especies atómicas presentes en la matriz cristalina y el cambio en alguna de sus propiedades físicas tales como la señal de resonancia asociada los excitones mediante espectroscopia Raman, valores altos de fotoluminiscencia y cambio en señales de baja energía en la dinámica de capas en crecimiento para el WSe_2 . Observamos como las señales de baja energía aparecen en las primeras capas rotadas de un monocristal y como esto da origen a la formación de corrugación, un fenómeno poco estudiado hasta el momento.

En cuanto a los objetivos específicos podemos enlistarlos y verificar como este trabajo de investigación contribuye a cumplirlos

- a.- Se logró encontrar las condiciones experimentales y conocer a detalle los procesos que permitan crecer monocapas y multicapas de estructuras MX_2 (M: Mo, W; X: S, Se) por medio de técnicas de CVD. Se hizo un estudio exhaustivo del estado del arte y se publicó un capítulo del libro al respecto.
- b.- Se logró identificar una metodología experimental además novedosa de síntesis para las principales estructuras de cristales MX_2 que permitió hacer una variación controlada de los parámetros que influyen en la síntesis química de monocapas.
- c.- Se logró promover el apilamiento de estructuras artificiales vía método húmedo. Se hizo el primer apilamiento de una heteroestructura de dos monocapas de DMTs de estructura MX_2
- d.- No se logró fabricar heteroestructuras que permitieran estudios de caso para diferentes materiales tipo MX_2 , sobre todo el interesante problema de ángulos de rotación el cual consideramos trabajo futuro.
- e.- Se logró controlar la estequiometría de especies diluidas mediante la impurificación química de los reactivos a un grado de entendimiento profundo de la física con el problema de la dinámica de resonancias Raman en el calcogeno en el sistema $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$.

- f.- Se logró producir esfuerzos mecánicos locales entre las capas de cristales de compuestos MX_2 variando las condiciones de crecimiento lo cual permitió el estudio de los defectos cristalinos en capas de WSe_2
- g.- Se logró caracterizar materiales tipo DMTs con las técnicas experimentales aquí descritas de tal manera se generaron resultados reproducibles que concuerdan con lo reportado en la literatura y con un impacto en el área de investigación de DMTs.
- h.- Se logró asociar los resultados de la caracterización de los cristales a propiedades físicas, tales como la modificación de la estructura de bandas que tiene implicaciones en los picos de resonancia que aparecen en la región de los excitones A y C, los cuales varían lo suficiente como para ser perceptibles, se logró además plantear un principio de correspondencia entre los diferentes valores de impurificación del calcogeno con las propiedades de resonancia lo cual tendrá una repercusión directa para la ingeniería de defectos en la fabricación futura de dispositivos optoelectronicos basados en capas de DMTs.
- i.- Se cumplió con la misión del posgrado de prepararme tanto técnica como académicamente como un experto principiante en el área de las nanociencias, el trabajo realizado me ha dado el reconocimiento para ser revisor de la editorial IOP en temas relacionados con DMTs y materiales 2D, se obtuvo certificación como usuario capacitado en las técnicas experimentales y las evaluaciones continuas en el trabajo permiten asegurar conocimiento suficiente para ejercer un juicio profesional en el tema de investigación de esta tesis.

Literatura citada

- Alharbi, A., Shahrjerdi, D. 2016. Electronic properties of monolayer tungsten disulfide grown by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 109(19). <https://doi.org/Artn> 193502
- Cao, S., Xing, Y., Han, J., Luo, X., Lv, W., Lv, W., Zhang, B., Zeng, Z. 2018. Ultrahigh-photoresponsive UV photodetector based on a BP/ReS₂ heterostructure p-n diode. *Nanoscale*, 10(35), 16805-16811. <https://doi.org/10.1039/c8nr05291c>
- Carvalho, B. R., Malard, L. M., Alves, J. M., Fantini, C., Pimenta, M. A. 2015. Symmetry-Dependent Exciton-Phonon Coupling in 2D and Bulk MoS_2 Observed by Resonance Raman Scattering. *Physical Review Letters*, 114(13), 136403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.136403>
- Carvalho, B. R., Wang, Y., Mignuzzi, S., Roy, D., Terrones, M., Fantini, C., Crespi, V. H., Malard, L. M., Pimenta, M. A. 2017. Intervalley scattering by acoustic phonons in two-dimensional MoS₂ revealed by double-resonance Raman spectroscopy. *Nature Communications*, 8(1), 14670. <https://doi.org/10.1038/ncomms14670>
- Chang, Y.-H., Zhang, W., Zhu, Y., Han, Y., Pu, J., Chang, J.-K., Hsu, W.-T., Huang, J.-K., Hsu, C.-L., Chiu, M.-H., Takenobu, T., Li, H., Wu, C.-I., Chang, W.-H., Wee, A. T. S., Li, L.-J. 2014. Monolayer MoSe₂ Grown by Chemical Vapor Deposition for Fast Photodetection. *ACS Nano*, 8(8), 8582-8590. <https://doi.org/10.1021/nn503287m>
- Chang, Y. H., Zhang, W., Zhu, Y., Han, Y., Pu, J., Chang, J. K., Hsu, W. T., Huang, J. K., Hsu, C. L., Chiu, M. H., Takenobu, T., Li, H., Wu, C. I., Chang, W. H., Wee, A. T. S., Li, L. J. 2014. Monolayer MoSe₂ Grown by Chemical Vapor Deposition for Fast Photodetection. *ACS Nano*, 8(8), 8582-8590. <https://doi.org/10.1021/nn503287m>
- Chen, J. Y., Zhao, X. X., Tan, S. J. R., Xu, H., Wu, B., Liu, B., Fu, D. Y., Fu, W., Geng, D. C., Liu, Y. P., Liu, W., Tang, W., Li, L. J., Zhou, W., Sum, T. C., & Loh, K. P. 2017. Chemical Vapor Deposition of Large-Size Monolayer MoSe₂ Crystals on Molten Glass. *Journal of the American Chemical Society*, 139(3), 1073-1076. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12156>
- Chen, L., Liu, B. L., Abbas, A. N., Ma, Y. Q., Fang, X., Liu, Y. H., & Zhou, C. W. 2014. Screw-Dislocation-Driven Growth of Two-Dimensional Few-Layer and Pyramid-like WSe₂ by Sulfur-Assisted Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano*, 8(11), 11543-11551. <https://doi.org/10.1021/nn504775t>
- Deng, S., Berry, V. 2016. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications. *Materials Today*, 19(4), 197-212. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.002>
- Deng, X. Z., Zhang, J. R., Zhao, Y. Q., Yu, Z. L., Yang, J. L., Cai, M. Q. 2020. The energy band engineering for the high-performance infrared photodetectors constructed by CdTe/MoS₂ heterojunction. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 32(6). <https://doi.org/ARTN> 065004

- Du, L., Yu, H., Xie, L., Wu, S., Wang, S., Lu, X., Liao, M., Meng, J., Zhao, J., Zhang, J., Zhu, J., Chen, P., Wang, G., Yang, R., Shi, D., Zhang, G. 2016. The Effect of Twin Grain Boundary Tuned by Temperature on the Electrical Transport Properties of Monolayer MoS₂. *Crystals*, 6(9), 115. <https://www.mdpi.com/2073-4352/6/9/115>
- Eliás, A. L., Perea-López, N., Castro-Beltrán, A., Berkdemir, A., Lv, R., Feng, S., Long, A. D., Hayashi, T., Kim, Y. A., Endo, M., Gutiérrez, H. R., Pradhan, N. R., Balicas, L., Mallouk, T. E., López-Urías, F., Terrones, H., Terrones, M. 2013. Controlled Synthesis and Transfer of Large-Area WS₂ Sheets: From Single Layer to Few Layers. *Acs Nano*, 7(6), 5235-5242. <https://doi.org/10.1021/nn400971k>
- Eliás, A. L., Perea-Lopez, N., Castro-Beltran, A., Berkdemir, A., Lv, R. T., Feng, S. M., Long, A. D., Hayashi, T., Kim, Y. A., Endo, M., Gutierrez, H. R., Pradhan, N. R., Balicas, L., Mallouk, T. E., Lopez-Urias, F., Terrones, H., Terrones, M. 2013. Controlled Synthesis and Transfer of Large-Area WS₂ Sheets: From Single Layer to Few Layers. *ACS Nano*, 7(6), 5235-5242. <https://doi.org/10.1021/nn400971k>
- Feng, Q. L., Zhu, Y. M., Hong, J. H., Zhang, M., Duan, W. J., Mao, N. N., Wu, J. X., Xu, H., Dong, F. L., Lin, F., Jin, C. H., Wang, C. M., Zhang, J., Xie, L. M. 2014. Growth of Large-Area 2D MoS₂(1-x)Se_{2x} Semiconductor. *Advanced Materials*, 26(17), 2648-2653. <https://doi.org/10.1002/adma.201306095>
- Fu, Q., Yang, L., Wang, W. H., Han, A., Huang, J., Du, P. W., Fan, Z. Y., Zhang, J. Y., Xiang, B. 2015. Synthesis and Enhanced Electrochemical Catalytic Performance of Monolayer WS₂(1-x)Se_{2x} with a Tunable Band Gap. *Advanced Materials*, 27(32), 4732-4738. <https://doi.org/10.1002/adma.201500368>
- Gong, Y., Liu, Z., Lupini, A. R., Shi, G., Lin, J., Najmaei, S., Lin, Z., Laura, A., Berkdemir, A., You, G., Terrones, H., Terrones, M., Vajtai, R., Pantelides, S. T., Pennycook, S. J., Lou, J., Zhou, W., Ajayan, P. M. 2014. Band Gap Engineering and Layer-by-Layer Mapping of Selenium-Doped Molybdenum Disulfide.
- Gong, Y., Ye, G., Lei, S., Shi, G., He, Y., Lin, J., Zhang, X., Vajtai, R., Pantelides, S. T., Zhou, W., Li, B., Ajayan, P. M. 2016. Synthesis of Millimeter-Scale Transition Metal Dichalcogenides Single Crystals. *Advanced Functional Materials*, 26(12), 2009-2015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201504633>
- Gutierrez, H. R., Perea-Lopez, N., Eliás, A. L., Berkdemir, A., Wang, B., Lv, R., Lopez-Urias, F., Crespi, V. H., Terrones, H., Terrones, M. 2013. Extraordinary Room-Temperature Photoluminescence in Triangular WS₂ Monolayers. *Nano Letters*, 13(8), 3447-3454. <https://doi.org/10.1021/nl3026357>
- Hill, J. W., Fu, Z., Tian, J., Hill, C. M. 2020. Locally Engineering and Interrogating the Photoelectrochemical Behavior of Defects in Transition Metal Dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(31), 17141-17149. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05235>
- Huang, J. K., Pu, J., Hsu, C. L., Chiu, M. H., Juang, Z. Y., Chang, Y. H., Chang, W. H., Iwasa, Y., Takenobu, T., Li, L. J. 2014. Large-Area Synthesis of Highly Crystalline WSe₂ Mono layers and Device Applications. *ACS Nano*, 8(1), 923-930. <https://doi.org/10.1021/nn405719x>

- Huang, Y., Wang, Y.-K., Huang, X.-Y., Zhang, G.-H., Han, X., Yang, Y., Gao, Y., Meng, L., Wang, Y., Geng, G.-Z., Liu, L.-W., Zhao, L., Cheng, Z.-H., Liu, X.-F., Ren, Z.-F., Yang, H.-X., Hao, Y., Gao, H.-J., Zhou, X.-J., Ji, W., Wang, Y.-L. 2022. An efficient route to prepare suspended monolayer for feasible optical and electronic characterizations of two-dimensional materials. *InfoMat*, 4(2), e12274. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/inf2.12274>
- Jain, S. K., Kumar, R. R., Aggarwal, N., Vashishtha, P., Goswami, L., Kuriakose, S., Pandey, A., Bhaskaran, M., Walia, S., Gupta, G. 2020. Current Transport and Band Alignment Study of MoS₂/GaN and MoS₂/AlGaN Heterointerfaces for Broadband Photodetection Application *ACS Applied Electronic Materials*, 2, 710-718. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00793>
- Ji, Q. Q., Zhang, Y. F., Gao, T., Zhang, Y., Ma, D. L., Liu, M. X., Chen, Y. B., Qiao, X. F., Tan, P. H., Kan, M., Feng, J., Sun, Q. Liu, Z. F. 2013. Epitaxial Monolayer MoS₂ on Mica with Novel Photoluminescence. *Nano Letters*, 13(8), 3870-3877. <https://doi.org/10.1021/nl401938t>
- Kong, D. S., Wang, H. T., Cha, J. J., Pasta, M., Koski, K. J., Yao, J., Cui, Y. 2013. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Letters*, 13(3), 1341-1347. <https://doi.org/10.1021/nl400258t>
- Lee, Y. H., Zhang, X. Q., Zhang, W. J., Chang, M. T., Lin, C. T., Chang, K. D., Yu, Y. C., Wang, J. T. W., Chang, C. S., Li, L. J., Lin, T. W. 2012. Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, 24(17), 2320-2325. <https://doi.org/10.1002/adma.201104798>
- Li, H., Yoo, C., Ko, T.-J., Kim, J. H., Jung, Y. 2022. Atomic-scale characterization of structural heterogeneity in 2D TMD layers [10.1039/D1MA01013A]. *Materials Advances*, 3(3), 1401-1414. <https://doi.org/10.1039/D1MA01013A>
- Li, S. S., Wang, S. F., Tang, D. M., Zhao, W. J., Xu, H. L., Chu, L. Q., Bando, Y., Golberg, D., Eda, G. 2015. Halide-assisted atmospheric pressure growth of large WSe₂ and WS₂ monolayer crystals. *Applied Materials Today*, 1(1), 60-66. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2015.09.001>
- Liang, Q., Zhang, Q., Zhao, X., Liu, M., Wee, A. T. S. 2021. Defect Engineering of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides: Applications, Challenges, and Opportunities. *ACS Nano*, 15(2), 2165-2181. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09666>
- Lin, Y. C., Lu, N., Perea-Lopez, N., Li, J., Lin, Z., Peng, X., Lee, C. H., Sun, C., Calderin, L., Browning, P. N., Bresnehan, M. S., Kim, M. J., Mayer, T. S., Terrones, M., & Robinson, J. A. (2014). Direct Synthesis of van der Waals Solids. *ACS Nano*, 8(4), 3715-3723. <https://doi.org/10.1021/nn5003858>
- Lin, Z., Thee, M. T., Elias, A. L., Feng, S. M., Zhou, C. J., Fujisawa, K., Perea-Lopez, N., Carozo, V., Terrones, H., Terrones, M. 2014. Facile synthesis of MoS₂ and MoXW_{1-x}S₂ triangular monolayers. *Appl Materials*, 2(9). <https://doi.org/Artn092514>
- Liu, H. F., Antwi, K. K. A., Chua, S., Chi, D. Z. 2014. Vapor-phase growth and characterization of Mo_{1-x}W_xS₂ (0 ≤ x ≤ 1) atomic layers on 2-inch sapphire substrates. *Nanoscale*, 6(1), 624-629. <https://doi.org/10.1039/c3nr04515c>

- Liu, K. K., Lee, Y. H., Lin, Y. C., Huang, J. K., Zhang, X. Q., Lin, T. W., Li, L. J. 2012 Chemical Vapor Deposited MoS₂ Thin Layers and Their Applications. *Low-Dimensional Nanoscale Electronic and Photonic Devices 5 -and- State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors 54 (Sotapocs 54)*, 50(6), 61-63. <https://doi.org/10.1149/05006.0061ecst>
- Liu, K. K., Zhang, W. J., Lee, Y. H., Lin, Y. C., Chang, M. T., Su, C., Chang, C. S., Li, H., Shi, Y. M., Zhang, H., Lai, C. S., Li, L. J. 2012. Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates. *Nano Letters*, 12(3), 1538-1544. <https://doi.org/10.1021/nl2043612>
- Livneh, T., & Sterer, E. (2010). Resonant Raman scattering at exciton states tuned by pressure and temperature in MoS_2 . *Physical Review B*, 81(19), 195209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.195209>
- Loan, P. T. K., Zhang, W. J., Lin, C. T., Wei, K. H., Li, L. J., & Chen, C. H. 2014. Graphene/MoS₂ Heterostructures for Ultrasensitive Detection of DNA Hybridisation. *Advanced Materials*, 26(28), 4838-+. <https://doi.org/10.1002/adma.201401084>
- Lopez-Sanchez, O., Alarcon Llado, E., Koman, V., Morral, A. F. I., Radenovic, A., & Kis, A. 2014. Light Generation and Harvesting in a van der Waals Heterostructure. *Acs Nano*, 8(3), 3042-3048. <https://doi.org/10.1021/nn500480u>
- Loudon, R. 1964. The Raman effect in crystals. *Advances in Physics*, 13(52), 423-482. <https://doi.org/10.1080/00018736400101051>
- Lu, X., Utama, M. I. B., Lin, J. H., Gong, X., Zhang, J., Zhao, Y. Y., Pantelides, S. T., Wang, J. X., Dong, Z. L., Liu, Z., Zhou, W., & Xiong, Q. H. 2014. Large-Area Synthesis of Monolayer and Few-Layer MoSe₂ Films on SiO₂ Substrates. *Nano Letters*, 14(5), 2419-2425. <https://doi.org/10.1021/nl5000906>
- Ly, T. H., Perello, D. J., Zhao, J., Deng, Q., Kim, H., Han, G. H., Chae, S. H., Jeong, H. Y., & Lee, Y. H. 2016. Misorientation-angle-dependent electrical transport across molybdenum disulfide grain boundaries. *Nature Communications*, 7(1), 10426. <https://doi.org/10.1038/ncomms10426>
- Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., & Heinz, T. F. 2010. Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13), 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>
- Mann, J., Ma, Q., Odenthal, P. M., Isarraraz, M., Le, D., Preciado, E., Barroso, D., Yamaguchi, K., Palacio, G. V., Nguyen, A., Tran, T., Wurch, M., Nguyen, A., Klee, V., Bobek, S., Sun, D. Z., Heinz, T. F., Rahman, T. S., Kawakami, R., & Bartels, L. 2014 2-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides with Tunable Direct Band Gaps: MoS₂(1-x)Se_{2x} Monolayers. *Advanced Materials*, 26(9), 1399-1404. <https://doi.org/10.1002/adma.201304389>
- Najmaei, S., Liu, Z., Zhou, W., Zou, X. L., Shi, G., Lei, S. D., Yakobson, B. I., Idrobo, J. C., Ajayan, P. M., & Lou, J. 2013. Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. *Nature Materials*, 12(8), 754-759. <https://doi.org/10.1038/Nmat3673>

- Nguyen, M. A. T., Gupta, A. S., Shevrin, J., Akamatsu, H., Xu, P., Lin, Z., Wang, K., Zhu, J., Gopalan, V., Terrones, M., Mallouk, T. E. 2018. Random anion distribution in MS_xSe_{2-x} (M = Mo, W) crystals and nanosheets [10.1039/C8RA01497C]. *RSC Advances*, 8(18), 9871-9878. <https://doi.org/10.1039/C8RA01497C>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. 3.
- Rhodes, D., Chae, S. H., Ribeiro-Palau, R., Hone, J. 2019. Disorder in van der Waals heterostructures of 2D materials. *Nature Materials*, 18, 541-549. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0366-8>
- Rivera, P., Yu, H., Seyler, K. L., Wilson, N. P., Yao, W., & Xu, X. (2018). Interlayer valley excitons in heterobilayers of transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 13(11), 1004-1015. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0193-0>
- Roldán, R., Silva-Guillén, J. A., López-Sancho, M. P., Guinea, F., Cappelluti, E., & Ordejón, P. (2014). Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX_2 (M = Mo, W and X = S, Se). *Annalen der Physik*, 526(9-10), 347-357. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/andp.201400128>
- Ross, J. S., Klement, P., Jones, A. M., Ghimire, N. J., Yan, J., Mandrus, D. G., Taniguchi, T., Watanabe, K., Kitamura, K., Yao, W., Cobden, D. H., Xu, X. 2014. Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe_2 p-n junctions. *Nature Nanotechnology*, 9(4), 268-272. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.26>
- Saito, R., Tatsumi, Y., Huang, S., Ling, X., Dresselhaus, M. S. 2016. Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(35), 353002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/35/353002>
- Shearer, M. J., Samad, L., Zhang, Y., Zhao, Y., Puzos, A., Eliceiri, K. W., Wright, J. C., Hamers, R. J., & Jin, S. 2017. Complex and Noncentrosymmetric Stacking of Layered Metal Dichalcogenide Materials Created by Screw Dislocations. *Journal of the American Chemical Society*, 139(9), 3496-3504. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12559>
- Song, J. G., Park, J., Lee, W., Choi, T., Jung, H., Lee, C. W., Hwang, S. H., Myoung, J. M., Jung, J. H., Kim, S. H., Lansalot-Matras, C., Kim, H. 2013. Layer-controlled, wafer-scale, and conformal synthesis of tungsten disulfide nanosheets using atomic layer deposition. *ACS Nano*, 7(12), 11333-11340. <https://doi.org/10.1021/nn405194e>
- Soubelet, P., Bruchhausen, A. E., Fainstein, A., Nogajewski, K., Faugeras, C. 2016. Resonance effects in the Raman scattering of monolayer and few-layer $\{\mathrm{MoSe}\}_2$. *Physical Review B*, 93(15), 155407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.155407>

- Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C.-Y., Galli, G., Wang, F. 2010. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Letters*, 10(4), 1271-1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>
- Su, S. H., Hsu, Y. T., Chang, Y. H., Chiu, M. H., Hsu, C. L., Hsu, W. T., Chang, W. H., He, J. H., Li, L. J. 2014. Band Gap-Tunable Molybdenum Sulfide Selenide Monolayer Alloy. *Small*, 10(13), 2589-2594. <https://doi.org/10.1002/sml.201302893>
- Tan, S. F., Wu, L., Yang, J. K. W., Bai, P., Bosman, M., Nijhuis, C. A. 2014. Quantum Plasmon Resonances Controlled by Molecular Tunnel Junctions. *Science*, 343(6178), 1496-1499. <https://doi.org/10.1126/science.1248797>
- Thakar, K., Mukherjee, B., Grover, S., Kaushik, N., Deshmukh, M., Lodha, S. 2018. Multilayer ReS₂ Photodetectors with Gate Tunability for High Responsivity and High-Speed Applications. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 10(42), 36512-36522. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11248>
- Tongay, S., Fan, W., Kang, J., Park, J., Koldemir, U., Suh, J., Narang, D. S., Liu, K., Ji, J., Li, J. B., Sinclair, R., Wu, J. Q. 2014. Tuning Interlayer Coupling in Large-Area Heterostructures with CVD-Grown MoS₂ and WS₂ Monolayers. *Nano Letters*, 14(6), 3185-3190. <https://doi.org/10.1021/nl500515q>
- Tongay, S., Suh, J., Ataca, C., Fan, W., Luce, A., Kang, J. S., Liu, J., Ko, C., Raghunathanan, R., Zhou, J., Ogletree, F., Li, J., Grossman, J. C., Wu, J. 2013. Defects Activated Photoluminescence in Two-Dimensional Semiconductors: Interplay between Bound, Charged, and Free Excitons. *Sci. Rep.*, 3, 2657.
- Van Der Zande, A. M., Huang, P. Y., Chenet, D. A., Berkelbach, T. C., You, Y., Lee, G. H., Heinz, T. F., Reichman, D. R., Muller, D. A., Hone, J. C. 2013. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nature Materials*, 12(6), 554-561. <https://doi.org/10.1038/nmat3633>
- Wang, R., Han, J., Yang, B., Wang, X., Zhang, X., Song, B. 2020. Defect Engineering in Metastable Phases of Transition-Metal Dichalcogenides for Electrochemical Applications. *Chemistry – An Asian Journal*, 15(23), 3961-3972. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/asia.202000883>
- Wang, X. L., Gong, Y. J., Shi, G., Chow, W. L., Keyshar, K., Ye, G. L., Vajtai, R., Lou, J., Liu, Z., Ringe, E., Tay, B. K., Ajayan, P. M. 2014. Chemical Vapor Deposition Growth of Crystalline Mono layer MoSe₂. *ACS Nano*, 8(5), 5125-5131. <https://doi.org/10.1021/nn501175k>
- Wang, Z., Dong, Z., Gu, Y., Chang, Y.-H., Zhang, L., Li, L.-J., Zhao, W., Eda, G., Zhang, W., Grinblat, G., Maier, S. A., Yang, J. K. W., Qiu, C.-W., Wee, A. T. S. 2016. Giant photoluminescence enhancement in tungsten-diselenide-gold plasmonic hybrid structures. *Nature Communications*, 7(1), 11283. <https://doi.org/10.1038/ncomms11283>
- Wu, S., Huang, C., Aivazian, G., Ross, J. S., Cobden, D. H., Xu, X. 2013. Vapor À Solid Growth of High Optical Quality MoS₂ Monolayers with. *ACS Nano*, 7(3), 2768-2772. <https://doi.org/10.1021/nn4002038>

- Xia, J., Huang, X., Liu, L. Z., Wang, M., Wang, L., Huang, B., Zhu, D. D., Li, J. J., Gu, C. Z., Meng, X. M. 2014. CVD synthesis of large-area, highly crystalline MoSe₂ atomic layers on diverse substrates and application to photodetectors. *Nanoscale*, 6(15), 8949-8955. <https://doi.org/10.1039/c4nr02311k>
- Xie, X., Ding, Y., Zong, J., Chen, W., Zou, J., Zhang, H., Wang, C., Zhang, Y. 2020. Band engineering in epitaxial monolayer transition metal dichalcogenides alloy Mo_xW_{1-x}Se₂ thin films *Applied Physics Letters*, 116, 193101. <https://doi.org/10.1063/1.5144694>
- Yu, Y. F., Li, C., Liu, Y., Su, L. Q., Zhang, Y., Cao, L. Y. 2013. Controlled Scalable Synthesis of Uniform, High-Quality Monolayer and Few-layer MoS₂ Films. *Scientific Reports*, 3. <https://doi.org/ARTN 1866>
- Yun, W. S., Han, S. W., Hong, S. C., Kim, I. G., Lee, J. D. 2012. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-M_X semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te). *Physical Review B*, 85(3), 033305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.033305>
- Zeng, H., Liu, G.-B., Dai, J., Yan, Y., Zhu, B., He, R., Xie, L., Xu, S., Chen, X., Yao, W., Cui, X. 2013. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific Reports*, 3(1), 1608. <https://doi.org/10.1038/srep01608>
- Zhang, M., Wu, J. X., Zhu, Y. M., Dumcenco, D. O., Hong, J. H., Mao, N. N., Deng, S. B., Chen, Y. F., Yang, Y. L., Jin, C. H., Chaki, S. H., Huang, Y. S., Zhang, J., & Xie, L. M. 201). Two-Dimensional Molybdenum Tungsten Diselenide Alloys: Photoluminescence, Raman Scattering, and Electrical Transport. *ACS Nano*, 8(7), 7130-7137. <https://doi.org/10.1021/nn5020566>
- Zhang, T., Fujisawa, K., Granzier-Nakajima, T., Zhang, F., Lin, Z., Kahn, E., Perea-López, N., Elías, A. L., Yeh, Y.-T., Terrones, M. 2019. Clean Transfer of 2D Transition Metal Dichalcogenides Using Cellulose Acetate for Atomic Resolution Characterizations. *Acs Applied Nano Materials*, 2(8), 5320-5328. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01257>
- Zhang, W., Chiu, M. H., Chen, C. H., Chen, W., Li, L. J., Wee, A. T. S. 2014. Role of Metal Contacts in High-Performance Phototransistors Based on WSe₂ Monolayers. *ACS Nano*, 8(8), 8653-8661. <https://doi.org/10.1021/nn503521c>
- Zhang, W., Li, X., Jiang, T., Song, J., Lin, Y., Zhu, L., Xu, X. 2015. CVD synthesis of Mo_(1-x)W_xS₂ and MoS₂(1-x)Se_{2x} alloy monolayers aimed at tuning the bandgap of molybdenum disulfide [10.1039/C5NR02515J]. *Nanoscale*, 7(32), 13554-13560. <https://doi.org/10.1039/C5NR02515J>
- Zhang, X., Zhang, F., Wang, Y., Schulman, D. S., Zhang, T., Bansal, A., Alem, N., Das, S., Crespi, V. H., Terrones, M., Redwing, J. M. 2019. Defect-Controlled Nucleation and Orientation of WSe₂ on hBN: A Route to Single-Crystal Epitaxial Monolayers. *Acs Nano*, 13(3), 3341-3352. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09230>
- Zhang, Y., Zhang, Y. F., Ji, Q. Q., Ju, J., Yuan, H. T., Shi, J. P., Gao, T., Ma, D. L., Liu, M. X., Chen, Y. B., Song, X. J., Hwang, H. Y., Cui, Y., Liu, Z. F. 2013. Controlled Growth of High-Quality Monolayer WS₂ Layers on Sapphire and Imaging Its Grain Boundary. *ACS Nano*, 7(10), 8963-8971. <https://doi.org/10.1021/nn403454e>

- Zhao, Y., Luo, X., Li, H., Zhang, J., Araujo, P. T., Gan, C. K., Wu, J., Zhang, H., Quek, S. Y., Dresselhaus, M. S., Xiong, Q. 2013. Interlayer Breathing and Shear Modes in Few-Trilayer MoS₂ and WSe₂. *Nano Letters*, 13(3), 1007-1015. <https://doi.org/10.1021/nl304169w>
- Zheng, S. J., Sun, L. F., Yin, T. T., Dubrovkin, A. M., Liu, F. C., Liu, Z., Shen, Z. X., Fan, H. J. 2015. Monolayers of W_xMo_{1-x}S₂ alloy heterostructure with in-plane composition variations. *Applied Physics Letters*, 106(6). <https://doi.org/Artn> 063113
- Zhu, X. Y., Monahan, N. R., Gong, Z. Z., Zhu, H. M., Williams, K. W., Nelson, C. A. 2015. Charge Transfer Excitons at van der Waals Interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 137(26), 8313-8320. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03141>
- Zou, X., Liu, Y., Yakobson, B. I. 2013. Predicting Dislocations and Grain Boundaries in Two-Dimensional Metal-Disulfides from the First Principles. *Nano Letters*, 13(1), 253-258. <https://doi.org/10.1021/nl3040042>

Anexos

Anexo 1 Síntesis de DMTs por CVD (tablas de valores)

Substratos

En el crecimiento por CVD se requieren temperaturas entre 400 °C y 900 °C (ver Tabla I). Debido a esto, los sustratos deben ser térmicamente estables a tales temperaturas. Estos sustratos deben tener un punto de fusión alto y una rugosidad baja (cristales ultraplano). Los sustratos más utilizados son SiO₂/Si, Si, zafiro y otros cristales 2D como el grafeno y h-BN.

El silicio es el sustrato más utilizado, es ampliamente recomendado en los procesos de crecimiento de cristales debido al que el proceso de crecimiento industrial está bien definido, se pueden adquirir comercialmente obleas de súper alta calidad. En particular, los sustratos de silicio con una capa de SiO₂ de menos de 300 nm crean un excelente contraste óptico con monocapas de cristales 2D como el grafeno y los DMT (Li et al. 2013) (Wu et al. 2013).

El zafiro también se usa para el crecimiento de ECV de DMTs. Al igual que el silicio, tiene una superficie plana y una simetría hexagonal que promueve películas altamente orientadas. (Li et al. 2018). Se prefiere la epitaxia de Van der Waals en zafiro porque cuando las islas triangulares se fusionan, se forman límites a ángulos inferiores. Otra característica deseable del zafiro es su alta transmitancia óptica, lo que lo convierte en un sustrato ideal para aplicaciones optoelectrónicas. Un tratamiento precocido de sustratos de zafiro antes del proceso CVD tiene algunas ventajas. Se ha demostrado que el plano c del zafiro precocido a 1000 °C funciona bien como plantilla para el crecimiento de WSe₂ (Aljarb et al. 2017).

Ya por último, en cuanto a sustratos se refiere vale la pena mencionar que es tecnológicamente relevante crear dispositivos donde cada material sea atómicamente delgado. En tal sistema, el grafeno podría actuar como el conductor eléctrico donde los electrones pueden moverse libremente en el plano 2D y a través de las interfaces con un material de van der Waals. Los DMTs pueden desempeñar el papel de semiconductor y h-BN como aislante. Ya se ha demostrado el crecimiento de DMTs en grafeno por CVD (Shi et al. 2012) (Lin, Lu, et al. 2014). El grafeno además es un excelente material de sustrato para la preparación de muestras de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y también funciona como un buen colector fotovoltaico (Wong et al.2017; Jariwala, Marks y Hersam 2017).

El nitruro de boro hexagonal también se puede utilizar como sustrato, en este caso sus propiedades aislantes promueven fenómenos electrónicos de espín de valle en los TMD (Okada et al. 2014).

Heteroestructuras por CVD

En cuanto a las heteroestructuras, la técnica de CVD ofrece una alternativa limpia a los métodos de transferencia, las heteroestructuras reportadas por CVD exhiben una interfaz perfectamente limpia entre las dos capas individuales (Gong, Lin, et al. 2014; Gong et al. 2015), las interfaces limpias son esenciales para la observación de nuevos fenómenos físicos (Yu et al. 2018).

Las uniones en el plano XY se pueden sintetizar mediante etapas secuenciales de crecimiento de CVD, cada una con diferentes precursores y flujos de gas para promover el crecimiento de la composición deseada. Esto tiene un impacto directo en la tendencia tecnológica de fabricación de dispositivos, motivando el aprovechamiento de propiedades como electrónica de espín de valle, cambios derivados de la rotación y transporte 2D de uniones de semiconductores que pueden obtenerse mediante una alineación de banda prohibida entre las diferentes composiciones fusionadas en los límites de Cristales triangulares MX₂. (c) Esquema ilustrativo de la unión en el plano XY de MoX₂-WX₂. (d) Imagen óptica de la triple heteroestructura de monocapas de MoSe₂-WSe₂ (Sahoo et al., 2018)

Química de defectos en el sistema MX₂

Los defectos y el dopaje son la forma más sencilla de ajustar la estructura de bandas de un semiconductor (Kittel 1953). Con un pensamiento similar al de la electrónica de semiconductores convencionales, donde el concepto de impurificación “dopaje” permite cambios cuantificables en la estructura de bandas del semiconductor y que esto conlleva al control de las capas y uniones de dispositivos. De igual manera, por ejemplo, en que el silicio, usa átomos de boro y fósforo para producir semiconductores del tipo p y el tipo n. En este caso como bien se sabe, cada densidad de átomos dentro del cristal le aporta al Si una diferente cantidad de portadores electrónicos minoritarios (huecos o electrones), que consecuentemente al ir formando uniones representan los más elementales dispositivos electrónicos del estado sólido (Streetman 1972).

De manera similar se pretende que la técnica de CVD haga posible la incorporación de heteroátomos en la red de los cristales DMTs de comportamiento semiconductor. Salvo que aquí el confinamiento de las capas jugara un papel esencial. El ejemplo más simple de impurificación por CVD es la formación de

aleaciones de DMTs con WS₂ y MoS₂. Esto se puede lograr sustituyendo el calcógeno en la forma MoS₂ (1-x) Se(x) (Mann et al.2014; Gong, Liu, et al.2014) o el metal de transición en la forma Mo(1-x)W_xS₂ (Liu et al. 2014; Lin, Thee, et al. 2014). En ambas aleaciones, la banda prohibida “bandgap” se puede sintonizar de acuerdo a las cantidades de impurezas dentro de los límites de valor asociados a la unión de cristales DMT en cuestión sintetizados.

Como un paso adicional es la inclusión sustitutiva de otros átomos formado así heteroátomos fuera de los grupos tradicionales de metales de transición o calcógenos, en este aspecto la técnica de CVD ha permitido la integración de manganeso (Zhang et al.2015), renio (Zhang et al.2018) y carbono (Zhang, Lu, et al.2019).

Así pues, la técnica de CVD ha jugado un papel crucial, permitiendo la producción de cristales de buena calidad en monocapas. La mejora continua del método CVD ha permitido un aumento sustancial en la cobertura del área y la calidad de los cristales. La Tabla 2 resume las condiciones de crecimiento para los TMD semiconductores discutidos en este capítulo.

Tabla 2. Tabla de datos CVD

TMD	Precursors	Substrate	Temperature	Pressure/gas	Morphology/Size	Reference
MoS ₂	(NH ₄) ₂ MoS ₄ , S	SiO ₂ /Si, SrTiO ₃	400 °C	200-2 mTorr, precursor gas	2-5nm Hexagonal flakes	(Liu, Zhang, et al., 2012)
MoS ₂	(NH ₄) ₂ MoS ₄ , S	SiO ₂ /Si	500-1000 °C	1-500 Torr/ precursor gas	Bilayer and trilayer thin films	(Liu, Lee, et al., 2012)
MoS ₂	(NH ₄) ₂ MoS ₄ , S	Graphene	400 °C	10 mTorr to 1 atm/ 70 sccm Ar	Few layer TMDs on graphene	(Loan et al., 2014)
MoS ₂	MoO ₃ , S 180 °C	SiO ₂ /Si (300nm)	650 °C	Atmosphere	Monolayer	(Lee et al., 2012)
MoS ₂	Nanoribbons MoO ₃ , S 180 °C	SiO ₂ /Si (300nm)	850 °C	Atmosphere	Monolayer and few layers	(Najmaei et al., 2013)
MoS ₂	MoCl ₃ , S 300 °C	SiO ₂ /Si (300nm)	700 °C,	Atmosphere	Triangular monolayers and Stars, 10-20 μm	(Van Der Zande et al., 2013)
MoS ₂	MoO ₃ , S 100 °C	SiO ₂ /Si (300nm)	850 °C	2 Torr/Ar	Monolayer and few layers	(Yu et al., 2013)
MoS ₂	MoO ₃ , S 130 °C	Mica	530 °C	225 mTorr/Ar	Monolayers	(Ji et al., 2013)
MoS ₂	MoO ₃ , S 130 °C	Graphene/ SiC, SiO ₂ /Si	670 °C	5 Torr/Ar	Monolayers	(Y. C. Lin et al., 2014)
MoS ₂	MoS ₂ powders, S (200 °C)	SiO ₂ /Si (300nm)	900 °C	20 Torr/ar	Monolayer and few layer TMDs	(Wu et al., 2013)
WS ₂	~1 to 2.8 nm WO _x thin film, S (200 °C)	SiO ₂ /Si	400-600 °C	Atmosphere/Ar	Mono, bi, and trilayer.	(Elias et al., 2013)

MoSe₂	MoO ₃ , Se (270°C), H ₂	SiO ₂ /Si (100nm)	800 °C	20 Torr	Mono, bi and tri layer full 1cm ² area	(Lu et al., 2014)
MoSe₂	5 nm Mo film, Se (220-300 °C)	SiO ₂ /Si	820 °C,	1 Atm/Ar 10sccm	films with vertically aligned layers	(Kong et al., 2013)
MoSe₂	Se 20cm from center, MoO ₃ powder	Molten glass	450-600°C	Atmosphere/Ar	Triangular monolayers 10-50 μm to 1mm	(Chen et al., 2017)
WSe₂	5 nm WO ₃ , Se (500 °C)	graphene/ SiC	800 °C	Atmosphere/Ar	Monolayers, and multilayers	(Huang et al., 2014)
WSe₂	WO ₃ , Se (270 °C), Ar,H ₂	Sapphire	750-850 °C in Sapphire, 925°C center	Ar 80 sccm, H ₂ 20 sccm, 1 Torr	Monolayer 1mm	(W. Zhang et al., 2014)
WSe₂	WO _{2.9} MX (M = Na or K; X = Cl, Br or I), Se (270°C)	SiO ₂ /Si	750-850 °C	1Atm, 80/20 sccm Ar/H ₂	20-200 μm depend on growth promoters	(Li et al., 2015)
WSe₂	WO ₃ , Se (400 °C), Ar	SiO ₂ /Si (300nm)	900 °C	Ar 14 sccm 1 Atm	Triangle – hexagon 1-5 μm	(Chen et al., 2014)
WS_{2(1-x)}Se_{2x}	S, WO ₃ , Se	SiO ₂ /Si (300nm)	450-600°C	Atmosphere/Ar	Triangle - hexagon 5-40 μm, Mo:W variable ratio	(Fu et al., 2015)
WS_{2(1-x)}Se_{2x}	W, Se, S	SiO ₂ /Si (300nm)	650-700°C	Atmosphere/Ar	Triangle- hexagon 5-40 μm, Mo:W depends ratio	(Feng et al., 2014)
Mo_{1-x}W_xS₂	S, WO ₃ , MoO ₃	SiO ₂ /Si (300nm)	450-600°C	Atmosphere/Ar	Triangle-Shaped 40 μm, Mo:W depends ratio	(Elias et al., 2013)
Mo_{1-x}W_xS₂	S, WO ₃ , MoO ₃	SiO ₂ /Si (300nm)	850°C	Atmosphere/Ar	Triangle Monolayers	(Zheng et al., 2015)
Mo_{1-x}W_xS₂	MoS ₂ or MoS ₂ /WO _x	Sapphire	650-700°C	Atmosphere/Ar	Triangle Monolayers	(Liu et al., 2014)
Mo_{1-x}W_xS₂	SiO ₂ /Si,S, WO ₃ , MoO ₃	SiO ₂ /Si (300nm)	300°C	Atmosphere/Ar	Triangle Monolayers	(Z. Lin et al., 2014)
Mo_{1-x}W_xSe₂	Se, WO ₃ , MoO ₃	SiO ₂ /Si (300nm)	450-800°C	Atmosphere/Ar	Triangle-hexagon 5-40 μm, Mo:W depends ratio	(Tongay et al., 2014)
Mo_{1-x}W_xSe₂	W, Mo, Se	SiO ₂ /Si (300nm)	650-850°C	Atmosphere/Ar	Triangle-hexagon 5-40 μm, Mo:W depends ratio	(M. Zhang et al., 2014)
MoS_{2(1-x)}Se_{2x}	Se, S, MoO ₃ ,	SiO ₂ /Si (300nm)	700-800 °C	Atmosphere/Ar	Triangle-hexagon 5-40 μm, S:Se depends ratio	(Gong et al., 2014)
MoS_{2(1-x)}Se_{2x}	MoS ₂ , MoSe ₂ powders 940-945 °C	SiO ₂ /Si (300nm)	600-700°C	60 mTorr/Ar	Monolayers alloys	(Feng et al., 2014)
MoS_{2(1-x)}Se_{2x}	MoS ₂ layers (by CVD),Se(270 °C)	SiO ₂ /Si (300nm)	600-900 °C	Atmosphere/Ar	Triangle-hexagon 5-40 μm, S:Se depends ratio	(Su et al., 2014)
MoS_{2(1-x)}Se_{2x}	thiophenol dissolved in tetrahydrofuran, diphenyl-diselenide, MoO ₃	SiO ₂ /Si (300nm)	650-700°C	H ₂ /Atmosphere	Single-layer triangular or hexagonal 1-10 μm	(Mann et al., 2014)

WS₂	WO ₃ film by ALD, H ₂ S gas.	SiO ₂ /Si	750-900 °C	450 mTorr	Mono, bi, and tetra-layers.	(Song et al., 2013)
WS₂	WO ₃ thin films (5-20Å), S (200 °C)	SiO ₂ /Si	400-1000°C	Atmosphere/Ar	Monolayers and nanotubes	(Zhang et al., 2013)
WS₂	WO ₃ , SiO ₂ /Si, S (200 °C)	SiO ₂ /Si (300nm)	700-950 °C	Atmosphere/Ar	Triangular monolayers 200 μm	(Alharbi & Shahrjerdi, 2016)
WS₂	WO ₃ film (5 to10 Å) on SiO ₂ /Si	SiO ₂ /Si (300nm)	800 °C	Atmosphere/Ar	Triangular Monolayers	(Gutierrez et al., 2013)
MoSe₂	225°C MoCl ₃	SiO ₂ /Si (300nm)	450-600°C	Atmosphere	Thin films	(Boscher et al. 2006)
MoSe₂	MoO ₃ , Se, Ar/H ₂ (15% H ₂)	SiO ₂ /Si (275nm)	750 °C	1Atm/50 sccm Ar	Triangular Monolayers 135 μm	(Wang et al., 2014)
MoSe₂	MoO ₃ , Se (270°C), Ar/H ₂ (15% H ₂)	Sapphire	700-900 °C	40-70 Ar-10 H ₂ sccm, 25-350 Torr	Triangular Monolayers 5-10 μm	(Y. H. Chang et al., 2014)
MoSe₂	MoO ₃ , Se (270°C),Ar	SiO ₂ /Si (300nm), mica	820 °C	1 Atm/Ar 10 sccm	Triangular Monolayers 20-40 μm	(Xia et al., 2014)

Anexo 2 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica se basa en la detección de las fuerzas de interacción que existen entre átomos y moléculas. Estas fuerzas, que pueden ser tanto de largo como de corto alcance, así como atractivas o repulsivas, existen en todos los materiales, por lo que el principio del AFM es aplicable a cualquier tipo de material. Además, mediante una elección adecuada del tipo de interacción que se mide, es posible trazar mapas superficiales de un gran número de propiedades, como por ejemplo fricción, adhesión, campos magnéticos (MFM), campos eléctricos (EFM) y conductividad (CAFM).

El instrumento además tiene la posibilidad de operar en ambientes variados (ultra alto vacío, aire, líquido), en esta tesis el AFM se usa a presión atmosférica en un ambiente seco.

Modos de operación en AFM

Para poder cuantificar y controlar la magnitud de las fuerzas de interacción que se establecen entre muestra y punta, esta última se coloca en el extremo de una palanca flexible, denominada cantiléver. Las fuerzas generadas sobre la punta modifican el comportamiento del cantiléver, lo que se traduce en variaciones en la deflexión, amplitud de oscilación, etc. del mismo. Existen varios métodos para detectar los cambios inducidos sobre el cantiléver. En la variante más extendida, se hace incidir sobre el mismo un haz láser, cuyo reflejo llega hasta un detector fotoeléctrico segmentado. Los cambios en el voltaje producidos en éste permiten conocer en todo momento la magnitud de la deflexión del cantiléver. La naturaleza e intensidad de las fuerzas ejercidas depende en gran medida de la separación entre punta y muestra, pudiendo ser modeladas empleando un potencial de tipo Lennard Jones (ver figura 50): Este potencial, que describe la interacción entre pares de átomos o moléculas neutras, posee un primer término repulsivo que domina la interacción a distancias cortas y que es debido al principio de exclusión de Pauli. El segundo término de la interacción, que es atractivo y de largo alcance, surge de la fuerza de van der Waals. De este modo, la fuerza neta sobre el cantiléver será atractiva cuando la separación entre punta y muestra sea relativamente grande y repulsiva para separaciones pequeñas. Teniendo en cuenta la dinámica del cantiléver y el tipo de interacción que se establece entre punta y muestra, existen diferentes modos de operación del AFM, que se describen a continuación

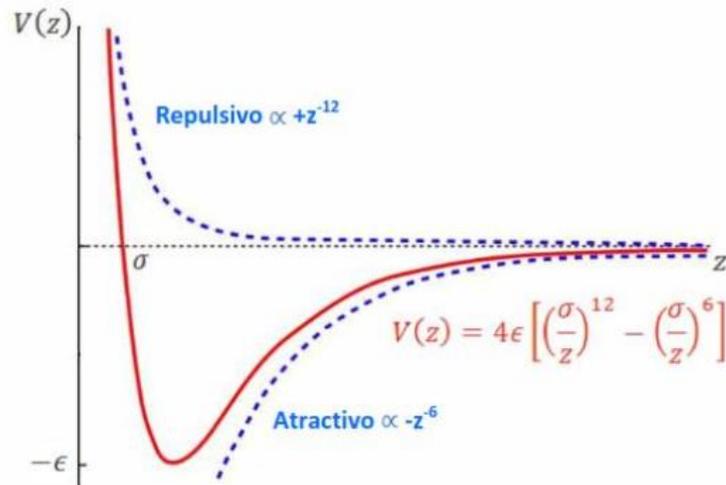


Figura 50 Potencial de Lennard Jones. Permite expresar las fuerzas intermoleculares entre punta y muestra en función de la separación entre ambas.

a) Modo estático (DC).AFM de contacto y microscopía de fuerza lateral (LFM)

En el modo estático, más comúnmente conocido como modo de contacto, el extremo de la punta se encuentra permanentemente en contacto físico (repulsión estérica) con la superficie de la muestra. Las fuerzas de interacción existentes entre ambas dan lugar a una deflexión vertical en el cantilever, cuya magnitud, regida por la ley de elasticidad de Hooke, depende Tanto de la magnitud como de la fuerza experimentada por la punta como de la constante de fuerza del cantiléver. Dependiendo de que se trabaje en el modo atractivo o repulsivo, la deflexión producida será negativa o positiva, respectivamente. Al desplazarse sobre la superficie de la muestra, los accidentes topográficos de la misma producen variaciones de esta deflexión. Generalmente, en AFM contacto se mantiene constante la fuerza de interacción punta muestra durante la formación de la imagen, por lo cual se emplea la deflexión del cantilever como señal de feedback. De este modo, los ajustes de la posición vertical del escáner durante el barrido para mantener constante el valor de la deflexión darán lugar a la imagen Topográfica de la superficie.

El hecho de que la punta se encuentre en permanente contacto con la muestra, unido al gran Radio de curvatura de la primera, hace que el área de interacción entre ambas sea bastante elevada. Ello disminuye la resolución en el modo contacto e impide obtener resolución atómica verdadera (es decir, la visualización de rasgos individuales a escala atómica). Además, el contacto permanente entre punta y muestra

convierte a esta variante del AFM en un método muy invasivo, haciendo que muestras delicadas resulten fácilmente dañadas y/o arrastradas por la punta. Dado que la deflexión del cantiléver ha de ser significativamente mayor que las deformaciones producidas en la punta y la muestra, existen restricciones en el valor de la constante elástica, del cantilever en el modo AFM de contacto. Los valores de k oscilan por lo general entre 0.01 5 N/m (las constantes de fuerza interatómicas/intermoleculares en sólidos se encuentran entre 10 100, llegando a ser tan pequeñas como 0.01 en muestras biológicas).

La microscopía de fuerza lateral (LFM, *Lateral Force Microscopy*) es una variante del modo AFM de contacto que identifica y traza diferencias en las fuerzas de fricción entre la punta y la superficie de la muestra, en base a la medida de la torsión lateral del cantilever. Las imágenes de fricción proporcionan información adicional de la muestra estudiada, pudiéndose observar heterogeneidades en la superficie originadas por diferencias de materiales, del grado de oxidación y/o funcionalización o cambios en la hidrofiliidad, y que no se manifiestan necesariamente en las imágenes de topografía.

b) Modos dinámicos (AC)

Para evitar efectos invasivos del AFM de contacto surgieron los modos dinámicos, en los que no existe un contacto continuo entre punta y muestra. Esto se consigue acoplando el cantiléver a un oscilador piezoeléctrico que se encuentra eléctricamente excitado a una frecuencia ligeramente menor (aunque en ocasiones puede ser mayor) que la frecuencia de resonancia libre del cantilever (frecuencia de resonancia cuando la punta no está interaccionando con la muestra), que por lo general se encuentra típicamente en el rango 10-500 Hz. La interacción de la punta con la muestra modifica las características de oscilación del cantilever (amplitud, fase y frecuencia de resonancia), que pueden ser empleadas para la formación de imágenes que proporcionan información sobre diversas propiedades de la muestra. Otra ventaja sobre el modo AFM de contacto estriba en el hecho de que el ruido en la medida de la deflexión del cantilever posee una componente que varía inversamente con la frecuencia, por lo que los modos dinámicos están menos sujetos al ruido que los modos cuasiestáticos, proporcionando una mejora en resolución. Existen dos métodos de operación diferenciados en el modo dinámico, caracterizados por la señal de realimentación que se emplea en cada uno de ellos. En el modo de modulación de amplitud (AMAFM), también conocido como modo de contacto intermitente o *tapping*, se emplea la amplitud de la oscilación del cantilever como señal de realimentación. El modo de modulación de frecuencia (FM AFM), o de no contacto (NCAFM), emplea la frecuencia de oscilación como señal de realimentación.

b.1) AFM de contacto intermitente (tapping)

En el modo *tapping*, se hace oscilar un cantilever rígido a una frecuencia cercana a su frecuencia natural de resonancia 50-500 Hz y con una elevada amplitud (100-200). Esta amplitud es mayor que la separación en el equilibrio entre punta y muestra, de modo que solo existe contacto entre ambas en el punto más bajo del recorrido oscilatorio. Con esto se consigue eliminar las fuerzas laterales, lo que redundaría en un aumento de la resolución, así como minimizar las verticales, lo que reduce el daño sobre la muestra. Al ser un modo poco invasivo, se hace posible estudiar pequeños objetos levemente adheridos a sustratos (p.ej. moléculas o pequeñas partículas), algo que resulta tremendamente difícil en AFM de contacto. Por otro lado, las grandes amplitudes que se emplean en *tapping* evitan que la punta se quede adherida a la superficie de la muestra como ocurre en AFM de contacto. La amplitud de oscilación del cantiléver disminuye cuando la punta interactúa con la muestra, lo que provoca una pérdida de energía en el cantilever. Por lo general, en *tapping* se trabaja manteniendo la amplitud de oscilación del cantilever en un valor constante (menor que la amplitud libre). Durante el movimiento oscilatorio que describe el cantilever, la punta atraviesa regiones sometidas a fuerzas atractivas de largo alcance y otras sometidas a fuerzas repulsivas de corto alcance. El régimen de trabajo será atractivo o repulsivo dependiendo de la fuerza neta que actúa sobre la punta en una oscilación completa. Cuando las muestras son muy frágiles, se suele trabajar con amplitudes que sean tan próximas como sea posible a la amplitud que tendría el cantiléver en el caso de una oscilación libre (es decir, con la punta alejada de la muestra). Con esto se consigue trabajar en el régimen atractivo, minimizando la fuerza de interacción entre punta y muestra. La interacción punta muestra provoca por lo general un desfase entre la señal periódica que alimenta al cantilever y la oscilación real de éste. Este desfase depende en gran medida de ciertas propiedades de la muestra, de modo que, en superficies heterogéneas, bien porque estén compuestas de diferentes materiales o porque alguna de sus características varíe localmente, el contraste de las imágenes de fase refleja dicha heterogeneidad (figura 51). Así, las imágenes de fase permiten detectar, por lo general de manera cualitativa, variaciones en la composición química, adhesión, u otras propiedades de superficie de la muestra que no se manifiestan necesariamente en imágenes topográficas. La detección de cambios en la fase es un elemento esencial en determinadas variantes del SPM, por ejemplo, en microscopía de fuerza magnética (MFM, *Magnetic Force Microscopy*) y de fuerza electrostática (EFM, *Electrostatic Force Microscopy*).

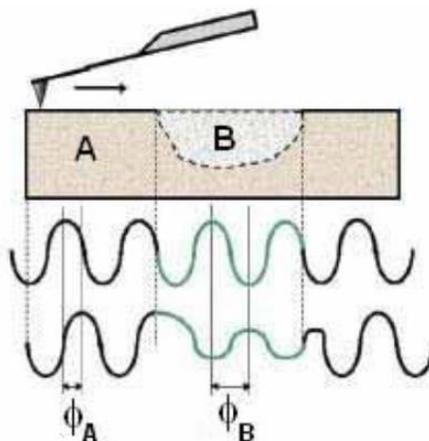


Figura 51 Variaciones en el desfase entre la señal que hace oscilar al cantiléver (curva superior) y la oscilación real del mismo (curva inferior) originadas por heterogeneidades locales en las características de la muestra.

b.2) AFM de no contacto (FMAFM/NCAFM)

El modo FMAFM/NCAFM fue desarrollado con el objetivo de mejorar la sensibilidad del AFM *tapping* cuando se opera en vacío hasta el punto de que permite alcanzar resolución atómica verdadera de manera rutinaria. La denominación “no contacto” se debe a que la distancia entre punta y muestra es lo suficientemente elevada como para que solo se establezcan fuerzas atractivas. En este modo, se miden los cambios en la frecuencia de oscilación del cantilever, inducidos por la interacción punta muestra que se requieren para mantener la amplitud de oscilación constante en todo momento. El valor de se utiliza como señal de realimentación para la formación de imágenes topográficas. La amplitud típica de operación en este modo varía entre 0.25 - 40 nm valores considerablemente menores que los empleados en el modo *tapping*

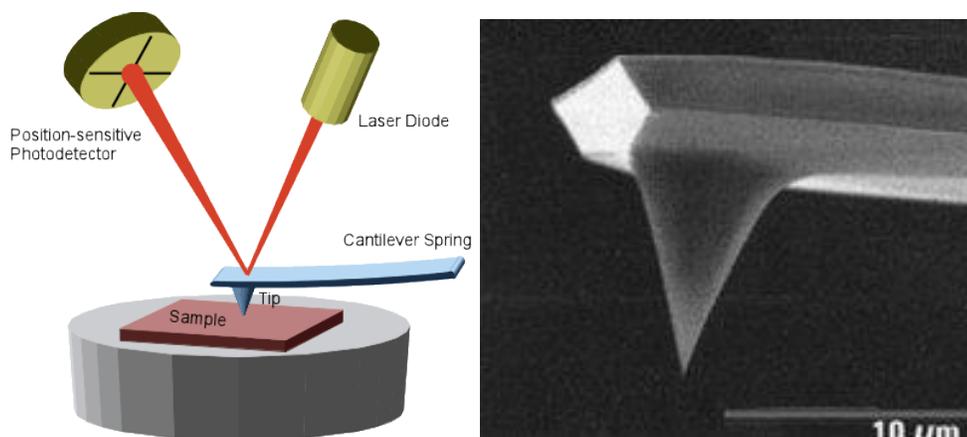


Figura 52. Esquema tridimensional del sistema de AFM, micrografía d la punta “cantilever”

Sobre las puntas y el arreglo experimental

Para la obtención de imágenes y caracterización de la superficie se utilizó microscopía de fuerza atómica (AFM) operada en modo de contacto (c-AFM) a temperatura ambiente (Park Systems XE-70). La punta es la herramienta principal con la que el microscopio obtendrá información de la muestra. De tal manera que, si la punta se flexiona al pasar por alguna superficie irregular en la muestra, el microscopio detectara este cambio mediante un cambio en la calibración del fotodetector, este debe de estar bien calibrado en todo momento. Para recalibrar recordemos que el láser dirigido a la parte posterior de la punta refleja al mismo; a su vez, el láser reflejado se dirige a un arreglo de pequeños espejos que se encuentran ubicados en el cabezal del AFM. El láser recorre el camino trazado por los espejos hasta llegar a un fotodetector. Si la punta se mueve, el láser que se refleja en la superficie de la misma se desvía de un punto central que se fijó cuando la punta se encontraba en el aire. Así, las pequeñas desviaciones que el láser tenga se traducirán en información relevante para el microscopio acerca de cómo es la topografía de la muestra. La Figura 53 muestra un diagrama del arreglo de láser-espejo-cantilever-espejos-fotodetector.

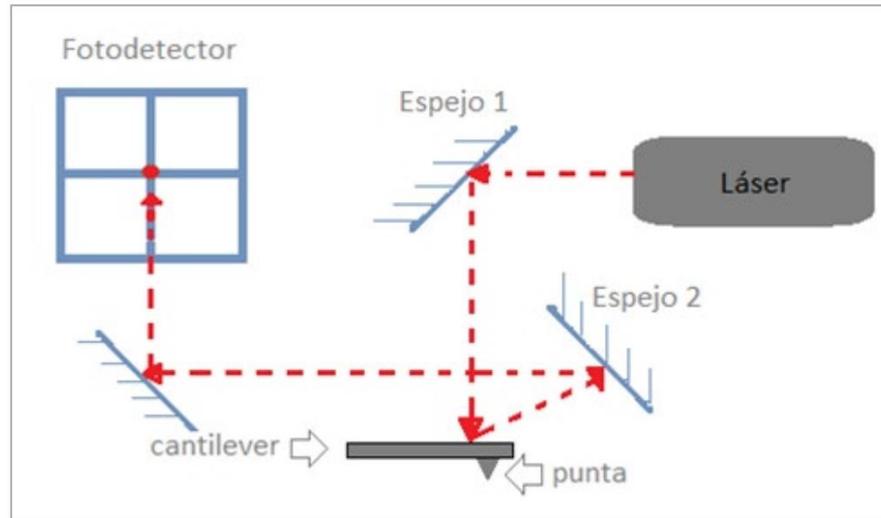


Figura 53 Diagrama de espejos para la calibración del fotodetector en nuestro laboratorio.

Anexo 3 Sobre la Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS)

El efecto fotoeléctrico se puede aprovechar para caracterizar materiales. La luz ultravioleta y los rayos X tienen la energía para extraer electrones ligados a los átomos, moléculas o sólidos. Al irradiar el material de interés con rayos X de frecuencia ν , los fotoelectrones expulsados tendrán energías cinéticas obedeciendo la relación $E_i = h\nu - I_{Pi}$, donde I_{Pi} son las energías potenciales de ionización características, correspondientes a los distintos niveles de energía de los electrones ligados del material, [D. E. Eastman y F.J. Himpsel, photoelectron spectroscopy, en R.G.Lerner Enciclopedia of physics 1990 VHC publishers, p908-912](#). Si se miden las energías cinéticas de los fotoelectrones desprendidos se podrá caracterizar un material irradiado, si se conocen las energías de ionización. Las siglas **XPS** abrevian "X-ray Photoelectron Spectroscopy". Debido a la baja energía que poseen estos electrones y a su fuerte interacción con la materia, solo aquellos que han sido emitidos suficientemente cerca de la superficie de la muestra escapan del material y pueden ser por tanto detectados, por lo cual el análisis solo proporciona información de la superficie del material (generalmente hasta unos 12 nm de profundidad). Mediante XPS se obtiene información no sólo de los elementos presentes en el material, sino que en ocasiones la técnica es lo suficientemente sensible como para discriminar el estado químico del átomo, debido a que la energía de la cede un electrón en un determinado orbital varía ligeramente dependiendo del entorno de dicho átomo. Así, es posible obtener información sobre el estado de oxidación y el tipo de coordinación del átomo. El mecanismo básico detrás de un instrumento XPS se ilustra en la Figura 54.

Los fotones de una energía específica se utilizan para excitar los estados electrónicos de los átomos en la superficie de la muestra. Los electrones expulsados de la superficie son seleccionados según su energía a través de un analizador hemisférico (HSA) asociando para cada elemento una energía característica, la intensidad definida es registrada por un detector. Dado que los electrones están acomodados en niveles de energía discretos, las transiciones energéticas asociadas a los átomos de estado sólido se pueden cuantificar, los espectros de energía resultantes exhiben picos de resonancia característica de la estructura electrónica de los átomos encontrados la superficie de la muestra.

Si bien los rayos X pueden penetrar profundamente en la muestra, la profundidad de escape de los electrones expulsados está limitada. Es decir, para energías alrededor de 1400 eV, Los electrones expulsados de profundidades superiores a 10 nm tienen una baja probabilidad de salir de la superficie sin sufrir un evento de pérdida de energía y, por lo tanto, contribuyen a la señal de fondo, dando lugar a picos fotoeléctricos primarios bien definidos.

En principio, las líneas de energía de los fotoelectrones están bien definidas en términos de la energía de amarre de los estados electrónicos de los átomos. Además, el entorno químico en la superficie contribuye dando cambios de energía bien definidos para las energías máximas. En el caso de muestras conductoras, para las cuales el fotoelectrón detectado corresponde a las energías electrónicas de la energía de Fermi, la calibración del espectro se puede establecer en una escala de energía absoluta, ayudando así a la identificación de especies. Sin embargo, para las muestras no conductoras, el problema de la calibración de energía es significativo. Los electrones que salen de la superficie de la muestra causan una diferencia de potencial que existe entre la muestra y el detector del espectrómetro resultando en un campo retardado que actúa sobre los electrones que escapan de la superficie. Sin la corrección de estos efectos, la consecuencia puede ser que los picos estén desplazados en energía, con posibles desplazamientos de hasta en 150 eV. Para la compensación de la carga acumulada se deben desplazar los picos del espectro en la misma proporción que el valor de los electrones emitidos por la muestra, así se logra reducir la influencia de la carga de la muestra acumulada en los materiales aislantes, pero, sin embargo, la identificación del estado químico en función de las posiciones máximas requiere de un análisis más cuidadoso.

XPS es una técnica cuantitativa en el sentido de que el número de electrones registrado para una transición dada es proporcional al número de átomos en la superficie. En la práctica esto es correcto, sin embargo, para producir concentraciones atómicas precisas a partir de los espectros XPS se requiere de mucho más que un simple espectro general. La precisión de las intensidades medidas con el uso de XPS no está en duda; es decir, las intensidades medidas a partir de muestras similares son reproducibles experimentalmente con buena precisión. Lo que puede ser dudoso son los informes de resultados correspondientes a concentraciones atómicas para los elementos en la superficie. Para mediciones específicas de concentración atómica y su justa cuantificación se requiere de medidas de alta resolución cuidadosamente realizadas y caracterizadas con la mejor precisión es posible, pero para una cuantificación basada en factores de sensibilidad relativa estándar, se consigue precisión, no exactitud. Dado que muchos problemas involucran el monitoreo de cambios en las muestras, la precisión de XPS hace que la técnica sea muy poderosa. El primer problema relacionado con la cuantificación de los espectros XPS es identificar aquellos electrones pertenecientes a una determinada transición. El procedimiento estándar es definir una aproximación a la señal de fondo.

La señal de fondo en XPS no es de naturaleza trivial, es el resultado de todos aquellos electrones con energía inicial mayor que la energía de medición para la cual los eventos de dispersión causan pérdidas de energía antes de que la muestra siquiera tenga una emisión. Los electrones de pérdida cero que

constituyen el pico fotoeléctrico máximo, este se aproxima como la señal de ruido de fondo. Se utilizan una variedad de algoritmos para determinar el perfil del ruido de fondo, específicamente para medir el área de pico; Ninguno de los algoritmos prácticos es correcto y, por lo tanto, representan una fuente de incertidumbre al calcular el área de los picos. Áreas de picos calculados a partir de los datos de fondo restados forman la base para la mayoría resultados de cuantificación elemental de XPS.

Los datos de la Figura ilustran un espectro XPS medido a partir de una muestra encontrada. El recuadro insertado dentro de la Figura 54 muestra el rango de energías asociadas con las líneas fotoeléctricas C 1s y K 2p. Dado que estas dos transiciones incluyen múltiples picos superpuestos, es necesario distribuir a los electrones a las transiciones C 1s o K 2p utilizando un modelo de pico ajustado a los datos. El grado de correlación entre los picos en el modelo influye en la precisión y, por tanto, en la exactitud del área de los picos cálculo.

Los factores de sensibilidad relativa de los picos fotoeléctricos a menudo se tabulan y utilizan de forma rutinaria para escalar las intensidades medidas como parte del cálculo de concentración atómica. Estas tablas RSF solo pueden ser precisas para materiales homogéneos.

Si la composición de la muestra varía con la profundidad, entonces la energía cinética de la línea fotoeléctrica altera la profundidad de la que se toman muestras de electrones. No es poco común ver evidencia de un elemento en la muestra al considerar una transición a valores altos de energía cinética, pero en el mismo espectro encontrar poca evidencia de la presencia del mismo elemento cuando se consideran transiciones de energía cinética más baja.

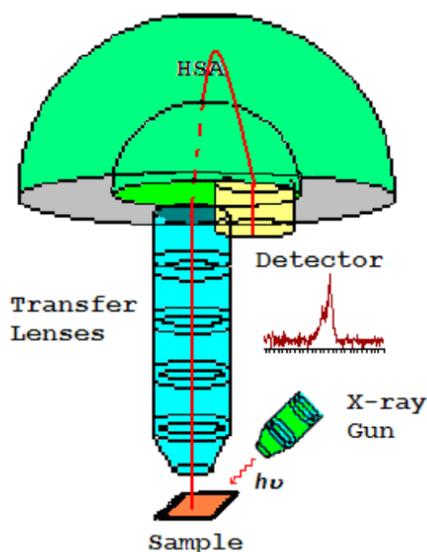


Figura 54 Diagrama esquemático de un detector de XPS

La energía de paso y el número de barridos utilizados para cada elemento recolectado varía y está dirigido a lograr una señal de alta resolución de alta. La prueba se hizo con una energía de paso de 187,85 eV para evaluar la muestra y luego se hicieron espectros con datos de alta resolución a 46.95 eV para O 1s, 46.95 eV para C 1s, 46,95 eV y 2 barridos para Mo 3d, y 46,95 eV y 2 barridos para S 2p. Espectros XPS de alta resolución en la región Mo 3d y la región S 2p se analizan y ajustan principalmente mediante el software CASA XPS para probar la información y relación Mo/S, defectos Mo-O. Tomando PV MoS₂ como ejemplo, los picos de Mo 3d y los picos de S 2p son se muestra en la. Se atribuyen dos picos principales al Mo 3d_{3/2} a 230.1 eV y al Mo 3d_{5/2} y 233.2 eV, relacionados con la unión Mo-S. El pico que se muestra a 227.3 eV es el pico S 1s. El pico en 235.9 eV se atribuye a la unión de Mo-O. Tenga en cuenta que el enlace Mo-O también es parte del pico Mo 3d, que siempre se presenta como un doblete. Por lo tanto, hay otro pico de Mo-O convolucionado en el pico de Mo 3d_{3/2} a 232.8 eV. En la región S 2p, los dos picos se deben al doblete S 2p_{1/2} y S 2p_{3/2}.

Anexo 4 Sobre la Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman requiere de cierto análisis de intensidad y reglas de selección, que ayudan a analizar mejor a los materiales bidimensionales.

Interacción luz-materia

La interacción de la luz y la materia es de gran interés debido a sus contribuciones a muchos fenómenos físicos, como absorción, luminiscencia y dispersión. La luz es un tipo de radiación electromagnética y dependiendo de las energías de radiación, tiene diferentes efectos al interactuar con la materia, que se puede resumir en la Figura 55. Si la energía de fotones incidentes es muy grande (como los rayos X), más alta que la energía de ionización de la materia, sólo pueden interactuar con un electrón sacándolo por completo del átomo. En este caso, el electrón puede absorber la energía total del fotón e ionizar (fotoionización), o puede absorber parte de la energía, lo que se conoce como dispersión de Compton. Cuando la energía del fotón disminuye al rango ultravioleta y visible, los electrones pueden absorber la energía del fotón y elevarse a niveles de energía más altos, causando transiciones electrónicas dentro del material.

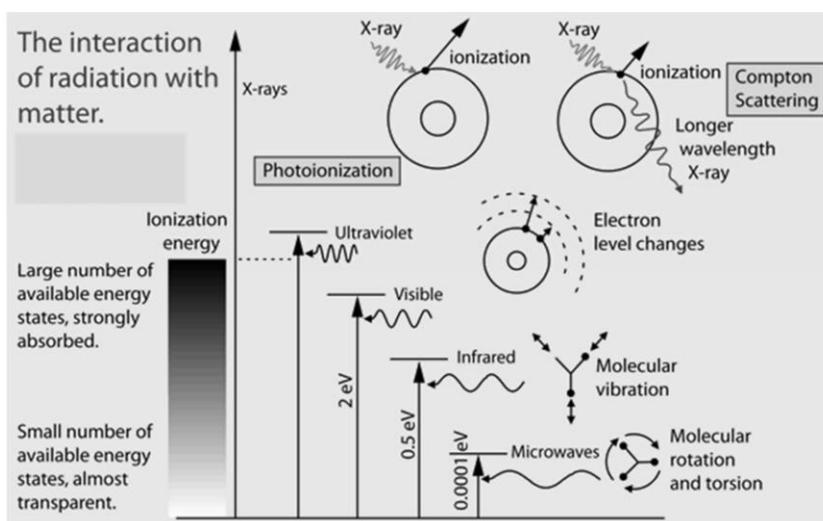


Figura 55 Imágenes esquemáticas que muestran diferentes interacciones radiación-materia basadas en energías de radiación. Diferentes procesos de interacción como la fotoionización, la dispersión de Compton, los cambios en el nivel de electrones y la vibración molecular se pueden observar con diferentes energías de fotones.

Si observamos de cerca las intensidades de los espectros Raman, observamos que la dispersión de Rayleigh tiene una probabilidad de ocurrir considerablemente mayor que la dispersión Raman. Por cuestiones de interacción el evento más favorable es la transferencia de energía a las moléculas en el estado fundamental y reemisión por el retorno de estas moléculas al estado fundamental. Por tanto, la intensidad de la dispersión de Rayleigh es mucho más alta que las señales Raman, por esa razón por lo general, se necesita de un filtro óptico para seleccionar y recoger esta señal. Considerando la intensidad entre las señales de Stokes y Anti-Stokes, debido a las poblaciones relativas de los dos estados energéticos (Stokes comienza en un estado base E_0 , mientras que la señal Anti-Stokes comienza en un estado excitado $E_0 + hv_m$), la emisión de Stokes esta en este sentido más favorecida que la señal anti-Stokes. La intensidad de las señales de Anti-Stokes aumenta con la temperatura porque una mayor parte de las moléculas estarán en el primer estado de excitación vibracional. Durante la dispersión Raman, hay una distorsión momentánea de la distribución de electrones (nube de electrones) alrededor de un enlace en una molécula, seguida de la reemisión de radiación cuando el enlace vuelve a su estado fundamental. Cuando la distribución de electrones se distorsiona, desarrolla momentáneamente un dipolo inducido que polariza temporalmente la molécula. El dipolo inducido desaparece luego de la reemisión del fotón y la relajación.

Enfoque macroscópico de las reglas de selección y dispersión Raman

El enfoque macroscópico para explicar la dispersión Raman se basa en el análisis de la Influencia de las susceptibilidades del material sobre el campo eléctrico de la luz incidente. Cuando una molécula se coloca en un campo eléctrico E , la nube de electrones y los núcleos de la molécula se polariza y genera un momento dipolar inducido P . La representación de la polarizabilidad es con la letra griega chi χ (χ es un tensor de segundo rango) de la molécula, el momento dipolar inducido P Se puede escribir como:

$$\mathbf{P} = \chi \cdot \mathbf{E} \quad (1)$$

El campo eléctrico incidente E está dado por:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2)$$

Donde \mathbf{k} y ω son el vector de onda y la frecuencia respectivamente.

Considerando que el tensor de polarizabilidad χ depende del desplazamiento de la red (porque cuando las posiciones atómicas cambian con respecto al tiempo, como resultado hay un cambio en la polarizabilidad), se puede escribir el momento dipolar inducido como:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (3)$$

Donde \mathbf{Q} es el desplazamiento de la red que se puede expresar como una función del vector de onda del fonon \mathbf{q} y la frecuencia vibracional del fonon ω_0 .

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = Q(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \quad (4)$$

Considerando que a temperatura ambiente, las amplitudes de las vibraciones atómicas son mucho más pequeñas que la constante de red de la molécula, se puede hacer una expansión en series de Taylor de $\chi(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{Q})$ alrededor de \mathbf{Q}

$$\chi(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}, \omega) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (5)$$

Entonces el momento dipolar inducido \mathbf{P} se puede escribir en dos partes, una correspondiente a la polarización estática conocida como la $\mathbf{P}_{\text{Raleigh}}$, que oscila con la misma frecuencia que el campo eléctrico incidente. La otra es la polarización modificada representada por el término de la polarización de Raman $\mathbf{P}_{\text{Raman}}$, debida está a la polarización producida por la vibración del desplazamiento de los átomos, fonones de la red.

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_{\text{Raleigh}}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{\text{Raman}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) \quad (6)$$

Donde:

$$\mathbf{P}_{\text{Raleigh}}(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}, \omega) \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (7)$$

$$\mathbf{P}_{\text{Raman}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (8)$$

Para determinar los valores de frecuencia se sustituye la ecuación de la polarización Raman $\mathbf{P}_{\text{Raman}}$ en la ecuación general de la polarización. El desarrollo es el siguiente.

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_{Raman}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) &= \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\
&= \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{Q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{Q}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \{ \cos[(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega + \omega_0)t] \\
&\quad + \cos[(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega - \omega_0)t] \}
\end{aligned}$$

Este resultado final demuestra que esta polarización modificada contiene dos partes, que tener un vector de onda desplazado y una frecuencia en comparación con la luz incidente. El único con menor frecuencia con respecto al fotón incidente se denomina dispersión de Stokes, con vector de onda $\mathbf{k}_s = \mathbf{k} - \mathbf{q}$ y frecuencia $\omega_s = \omega - \omega_0$. La dispersión que tiene mayor frecuencia es llamada dispersión Anti-Stokes, con vector de onda $\mathbf{k}_+ = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ y frecuencia $\omega_+ = \omega + \omega_0$. Ambos procesos se ilustran en la Figura 57.

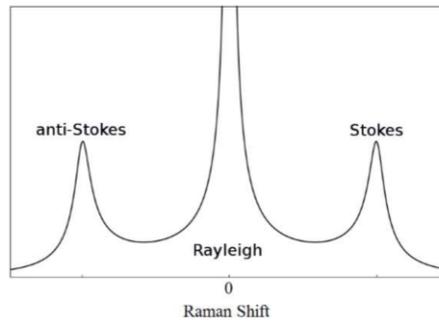


Figura 57. El espectro Raman consta de líneas Stokes y Anti-Stokes que tienen la misma distancia energética de la luz entrante y están ubicadas simétricamente alrededor del componente disperso de Rayleigh.

Ahora para entender mejor la señal de Raman introducimos el vector unitario $\hat{\mathbf{Q}} = \frac{\mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|}$ para definir el tensor de Raman:

$$\mathbf{R} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_0 \hat{\mathbf{Q}}(r, t) \quad (9)$$

Considerando el arreglo experimental típico para medir la señal de Raman, considerando que la luz incidente tiene un vector unitario para la polarización \mathbf{e}_i y un vector unitario para la luz dispersada \mathbf{e}_s . Entonces la intensidad de la señal de Raman I es proporcional a:

$$I \propto |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \quad (10)$$

El criterio general para una molécula que presente una señal de Raman es aquel en donde uno o más componentes del tensor de Raman sea diferente de cero, lo que significa que una o más cantidades relacionadas con las direcciones descritas por:

$$\left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 \quad (11)$$

debe ser distinto de cero para $i, j = x, y, z$. Esto significa que cualquier fonon que pertenezca a un valor de esta representación irreducible será activa en Raman si se transforma como funciones de la base cuadrática (p. ej. x^2, y^2, z^2, xy, xz e yz), que se pueden encontrar en las tablas de caracteres de simetría espacial descrita por la teoría de grupos. La lista completa de tensores Raman para diferentes grupos puntuales cristalinos correspondientes a los materiales DMTs se puede encontrar en las referencias (#) y (#). Lo anterior describe lo que se conoce como las reglas de selección en los procesos de dispersión Raman. Los modos normales de vibración que satisfacen esta condición generarán picos en el espectro Raman y estos modos se denominan modos activos Raman.

Al vibrar, estos modos naturales provocan cambios de polarización. en al menos una dimensión. Cualquier modo que no cause ningún cambio en la polarización no puede detectarse en el espectro Raman y se denomina modos inactivos de Raman.

Para explicar el enfoque microscópico de la dispersión Raman de manera ilustrativa se puede usar una representación llamada diagrama de Feynman para un proceso de Stokes de un fonon en la Figura 58. Podemos separar el proceso de Raman en tres pasos.

1. Un fotón entrante de frecuencia ω_i (con estado inicial $|i\rangle$) crea un par electrón-hueco. A este estado identifica como el estado intermedio asociado $|a\rangle$, y este proceso está mediado por el Hamiltoniano de la interacción electrón-fotón $\mathcal{H}_{\text{photon}}$.

dispersión Raman, partimos del primer proceso que contribuye con un término de perturbación de primer orden:

$$\sum_a \frac{\langle a | \mathcal{H}_{\text{photon}} | i \rangle}{E_i - E_a} = \sum_a \frac{\langle a | \mathcal{H}_{\text{photon}} | i \rangle}{\hbar\omega_i - (E_c^a - E_\nu)} \quad (12)$$

Al multiplicar estas interacciones consecutivamente, se obtiene una ecuación para la interacción electrón-fonon que a segundo orden queda como:

$$\sum_{a,b} \frac{\langle b | \mathcal{H}_{e-ph} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{\text{photon}} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_c^a - E_\nu)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph} - (E_c^b - E_\nu)]} \quad (13)$$

Si se considera la contribución de un tercer proceso entonces, la reemisión del foton sera:

$$\sum_{a,b} \frac{\langle f | \mathcal{H}_{\text{photon}} | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{e-ph} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{\text{photon}} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_c^a - E_\nu)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph} - (E_c^b - E_\nu)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph} - \hbar\omega_s]} \quad (14)$$

Considerando que la energía se conserva en este proceso, el termino dado por:

$$[\hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph} - \hbar\omega_s]$$

Se hace cero, lo que da origen a la probabilidad de Raman debido a la implicación de energía.

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph}$$

La ecuación para dicha probabilidad se expresa como:

$$P = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | \mathcal{H}_{\text{photon}} | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{e-ph} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{\text{photon}} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_c^a - E_\nu)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph} - (E_c^b - E_\nu)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph} - \hbar\omega_s]} \right|^2 \times \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph} - \hbar\omega_s) \quad (14)$$

De la regla de oro de fermi podemos reescribir la probabilidad de dispersión como:

$$P \approx \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{a,b} \frac{\langle i | \mathcal{H}_{\text{photon}} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{e-ph} | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{\text{photon}} | f \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_c^a - E_\nu) + i\Gamma][\hbar\omega_s - (E_c^b - E_\nu) + i\Gamma]} \right|^2 \quad (15)$$

La probabilidad de dispersión Raman aumenta considerablemente cuando los términos del denominador en la ecuación tienden a cero. Esto sucede cuando la energía del fotón incidente coincide con la energía del par electrón-hueco (excitón) o cuando la energía del fotón dispersado es igual a la energía par electrón-hueco. Estas condiciones se llaman condiciones de resonancia y este fenómeno se denomina dispersión Raman resonante (RSS). Como se describió anteriormente, la intensidad de la señal de Raman es mucho menor en comparación con la dispersión de Rayleigh. Al aplicar condiciones de resonancia Raman, la intensidad de las señales Raman podría ser más perceptible mejorando significativamente la señal. Además, RSS también se puede aplicar para estudiar fonones y electrones. estructuras dentro de un material.

Micro-Raman spectrometer: Jobin-Yvon T64000

Se utilizó en esta tesis un espectrómetro JY Horiba T6400 Raman para recopilar datos Raman de excitación láser de 488 nm y 514,5 nm. La luz está ordenada por tres monocromadores con rejillas holográficas (1800 líneas / mm) en las que los dos primeros monocromadores (filtro etapa) se puede acoplar de forma aditiva o sustractiva y ser detectado por un multicanal detector (CCD). Este instrumento se puede utilizar tanto en dispersión micro como macro. La geometría y permite medir los modos Raman en números de onda muy pequeños cercanos a la línea láser. Esta característica es particularmente útil para estudiar modos RBM de gran diámetro como los nanotubos de una sola pared SWNT. En la disposición micro-Raman, el láser se enfoca sobre la muestra usando un objetivo del microscopio (100x, 50x o 10x) y la luz dispersada es recogida por el mismo objetivo. Una apertura confocal en la trayectoria del haz disperso nos permite tienen una alta resolución espacial de $\sim 1\mu\text{m}$. La platina del microscopio está equipada con un manipulador XY motorizado para un posicionamiento y selección precisos del área de muestra.

Los espectros Raman adquieren una fuente láser para irradiar la muestra. La irradiación de excitación de la fuente láser pasa a través de un filtro para eliminar las líneas asociadas a plasmones de bulto y superficie. El rayo láser incidente luego a través de un iris y un filtro espacial, que se refleja en la muestra a través del objetivo. La luz láser transmitida a través del divisor de haz se bloquea mientras que la reflejada parte se enfoca en la muestra por el objetivo del microscopio. El haz retrodispersados de la luz Raman que es transmitida por el divisor de haz pasa a través del triple monocromador al detector. El microscopio confocal se usa para dar una alta resolución. El objetivo tiene dos propósitos: enfocar el haz sobre la

muestra y recoger la luz retro dispersada. La luz dispersa recogida atraviesa el divisor de haz y luego a través de la lente L3 hasta la apertura confocal ajustable.

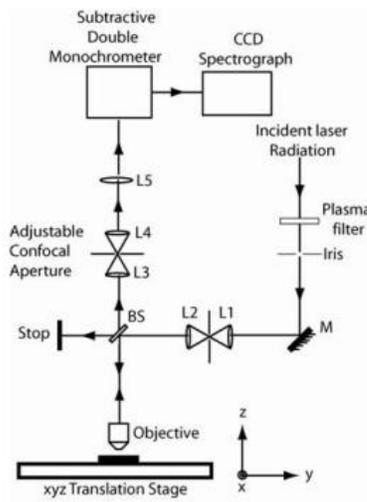


Figura 59 Diagrama esquemático de la ruta óptica en el instrumento T6400 en el micro-Raman.

En la Fig. 59 se muestra un diagrama esquemático del equipo T64000 enfatizando la óptica del confocal del microscopio utilizado para recolectar espectros Raman. El tamaño del punto objetivo es de alrededor $1,0 \mu\text{m}$. La apertura confocal se utiliza para definir el volumen de dispersión y eliminar las partículas parásitas. La apertura confocal rechazará la luz parásita. El tamaño de apertura se elige para ser $M \times 1\mu$, donde M es el aumento dado por M es el aumento óptico de $\sim 1\mu$ punto de haz de diámetro en la muestra producido por el objetivo en concierto con la lente L3. El tamaño del punto de 1μ está limitado por la resolución lateral del microscopio. Paso a través de la apertura confocal, la luz dispersa Raman es luego enfocada por la lente L5 en la ranura de entrada del monocromático de dispersión sustractiva (se muestran los detalles en la figura 60)

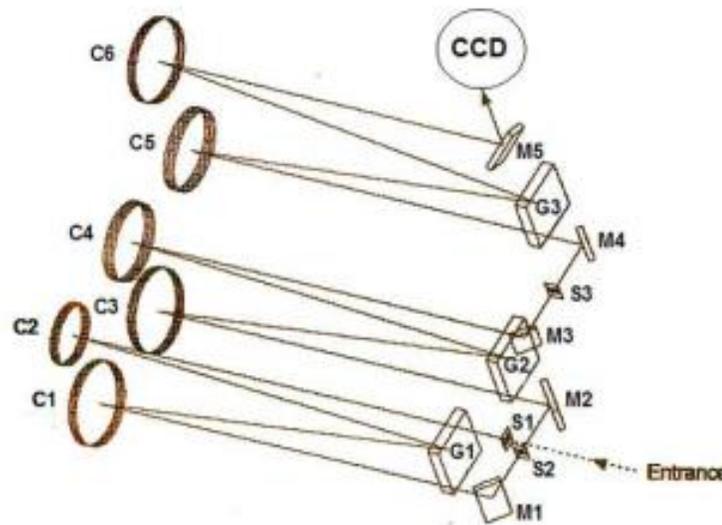


Figura 60 Diagrama esquemático de la óptica interna en T6400.

La irradiación policromática dispersada de la muestra ingresa al primer monocromador a través de la ranura de entrada S1. Esta rendija determina la resolución del instrumento. La rejilla G1 dispersa la luz y la rendija de salida S2 selecciona el paso de banda. En el segundo monocromador, G2 recombina la irradiación dispersa en un policromático sobre la hendidura S3. Esta configuración se utiliza como un filtro sintonizable en el rango espectral definido por el mecanismo de escaneo y las rejillas. Esta irradiación policromática es entonces dispersado por G3 del espectrógrafo. El espectro se adquiere con nitrógeno líquido para enfriar el CCD y mantenerlo enfriado.

Microscopio Renishaw Invia Raman

El microscopio Renishaw Invia Raman es un sistema micro-Raman automatizado. El diagrama de rayos ópticos con todas las fases ópticas se muestra en la figura 61. A través de un filtro de plasma, un filtro de densidad neutra (para atenuación), dos lentes, cuatro espejos y finalmente enfocado a la etapa de muestra por un lente objetivo. Entonces, la luz retrodispersa es recogida por la lente del objetivo, pasada a través de un filtro Rayleigh (filtro de borde o filtro de muesca) y se dispersa mediante una rejilla antes de ser recogido por el CCD térmico. La óptica interna de este microscopio Renishaw Raman está optimizada para

tres líneas láser (514.5, 647, 785 nm), permiten detectar señales muy pequeñas que no están en resonancia con la excitación láser. Se utiliza un filtro de muesca para hacer pasar la luz desplazada $\sim 50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ a cada lado de la luz láser. El instrumento es capaz de detectar vibraciones con $\omega > 50\text{ cm}^{-1}$.

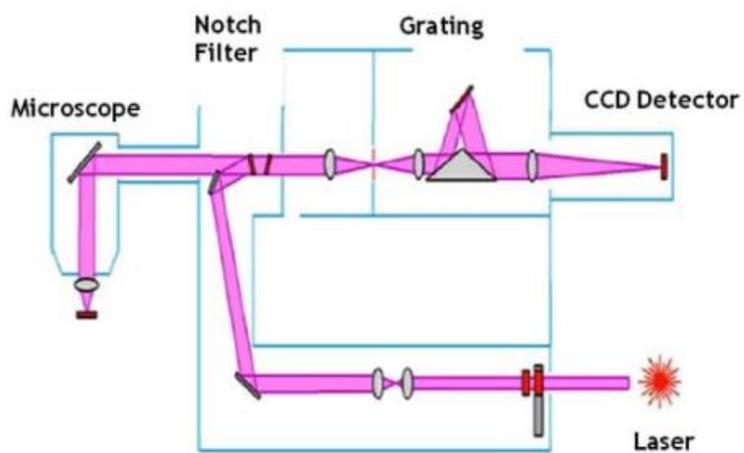


Figura 61 Diagrama esquemático del equipo Renishaw Invia Raman

Anexo 5 Metodología de experimentos con PMMA

En concreto el procedimiento estándar para optimizar las condiciones para transferencias requiere de un laboratorio general de química. El procedimiento estándar para la preparación de soluciones de PMMA se puede encontrar en la sección de anexos. El procedimiento de disolución del PMMA varía de acuerdo al tipo de solvente y se obtiene un líquido con diferente grado de viscosidad para cada concentración porcentual, por lo que antes de cualquier transferencia se hicieron pruebas para elegir la mejor concentración de PMMA en los solventes. El criterio de elección de la solución dependerá también del usuario.

El método secuencial para las pruebas fue el siguiente

1. Paso 1: Preparación de PMMA diferentes concentraciones molares (2%, 4%,6%, 9%) y usando 2 solventes (puede ser Anisole y Clorobenceno).
2. Paso 2: Pruebas de cobertura de PMMA. Se usan las diferentes concentraciones de PMMA para la cobertura de diferentes películas, las variables de los ensayos fueron: la velocidad angular, el tipo de sustrato y la temperatura de la plancha. Las condiciones de rotación se combinan con las diversas concentraciones, para diferentes velocidades angulares (2000 rpm, 3000 rpm, 4000rpm) y en 2 diferentes superficies (sustratos). Se usa una gota por muestra en áreas de entre 1cm^2 - 1.5cm^2 , los sustratos usados para las pruebas son SiO_2/Si y PtNi/Si . Después algunas de las muestras se calientan a temperaturas de $60\text{-}80^\circ\text{C}$ en plancha caliente (gradiente de temperatura abrupto).
3. Paso 3: Comprobación de calidad de PMMA en el proceso de disolución de la capa de SiO_2 . De las muestras cubiertas con PMMA sobre SiO_2/Si por medio de su disolución en NaOH. Los resultados de la cobertura muestran un buen desempeño del PMMA 4% y 6%, las diferentes coberturas se separaron y mantuvieron su buena consistencia de membrana en comparación con las otras soluciones de PMMA, con esto se concluye que en su inmersión en NaOH el control de la viscosidad del polímero es de suma importancia.
4. Paso 4: Apilamientos de monocapas. Se obtuvieron finalmente 6 muestras de bicapas de buena calidad en total: 2 de cada composición de MoS_2 , WS_2 y $(\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{S}_2$, se indexaron como MoS_2 , WS_2 y MoWS_2 respectivamente, se cortan obteniendo muestras de alrededor de 4mm^2 , dando un total de 24 muestras, de las cuales 12 fueron cubiertas con PMMA y 12 se convertirán en sustratos para las bicapas. Además, se hicieron transfer a sustratos metálicos sin éxito.
5. Paso 5: Remover PMMA de las transferencias. La disolución del PMMA se hace en acetona a diferentes tiempos, se busca el tiempo óptimo para que el efecto de la acetona remueva el PMMA

sin alterar los cristales y sin dañarlos químicamente por agitación. Para estos efectos se demostró que el efecto de la temperatura no promueve la transferencia de los cristales al sustrato.

Las transferencias indexadas con Tn donde n es un número (1, 2, 3, 4). No todas las transferencias tienen buena calidad debido a los residuos de PMMA, específicamente en el proceso de lavado donde se diluye en acetona la capa de PMMA esto es crítico y se describe a detalle en la siguiente sección.

Para poder organizar las muestras de las transferencias se sigue el orden de la siguiente tabla:

Tabla 2. Muestras de bicapas de TMDs

Muestra PMMA	Transfer	MoS ₂ M7a M9	WS ₂ M7a M9	MoWS ₂ M7a M9	SiO ₂	Si, Au.
M1 a M3 MoS ₂	T1	X	MoS ₂ / WS ₂ T12	MoS ₂ / MoWS ₂ T13	MoS ₂ / SiO ₂ T14	x
M1a M3 WS ₂	T2	WS ₂ /MoS ₂ T21	X	WS ₂ /MoWS ₂ T23	WS ₂ /SiO ₂ T24	x
M1a M3 MoWS ₂	T3	MoWS ₂ /MoS ₂ T31	MoWS ₂ /WS ₂ T32	X	MoWS ₂ /SiO ₂ T34	x
M4 a M6 MoS ₂	T4	X	MoS ₂ / WS ₂ T42	MoS ₂ / MoWS ₂ T43	x	MoS ₂ /Si MoS ₂ /Au T46
M4 a M6 WS ₂	T5	WS ₂ /MoS ₂ T51	x	WS ₂ /MoWS ₂ T53	x	WS ₂ /Si WS ₂ /Au T56
M4 a M6 MoWS ₂	T6	MoWS ₂ /MoS ₂ T61	MoWS ₂ /WS ₂ T62	x	x	MoWS ₂ /Si MoWS ₂ /Au T66,T66'

Anexo 6 Resultados adicionales

El propósito de este anexo es dejar registro a través de este documento de tesis aquellas actividades que se realizaron concernientes al estudio de dicalcogenuros de metales de transición, que no necesariamente concluyeron con resultados definitivos, pero que son parte necesaria de un futuro trabajo de investigación.

En particular, se presentan resultados de la infraestructura que implementamos para la síntesis de DMTs y para la medición de sus propiedades eléctricas.

Instrumentación desarrollada para la síntesis y caracterización eléctrica.

En esta sección reportamos los resultados preliminares de la implementación de instrumentación diseñada para el laboratorio con énfasis en la síntesis y caracterización de materiales 2D.

Depósito por unión de emisión de vapores independientes

Después de hacer una revisión cuidadosa de la literatura respecto a las técnicas CVD para el crecimiento de materiales DMTs, decidimos en nuestro laboratorio intentar fabricar un equipo experimental capaz de reproducir las condiciones experimentales de una ruta de depósito por vapores físicos, que nos permitieran tener un mayor control de las variables experimentales similares a la técnica de CVD tradicional.

El campo de la química que la síntesis por CVD requiere de una curva de aprendizaje que puede ser de años para determinar los parámetros experimentales óptimos para el crecimiento de monocapas. Es por eso que, aunque día con día existen cada vez más grupos que reproducen experimentalmente la síntesis de DMTs en sus laboratorios, aún se sigue utilizando el método tradicional del horno tubular. Con esto en mente se propuso una variación de la técnica CVD de tal manera que los parámetros tuvieran una manera más controlada de realizar la misma reacción en una cámara de vapores químicos.

Por la naturaleza de nuestro arreglo, se puede definir como depósito por confluencia de vapores. El arreglo experimental es muy similar al utilizado en la técnica de MBE (Cho, A.Y. 1971; Joyce, 1985), donde se tiene varias fuentes generadoras de vapor molecular, cada una ellas con su propio compuesto o elemento y control de temperatura, que dirigen su vapor hacia un sustrato, con su propia temperatura, todo dentro de una cámara al vacío. Sobre el sustrato se depositan los vapores que reaccionan para formar la película deseada.

Las celdas generadoras de vapor se conocen como celdas de efusión o celdas de Knudsen. Se construyeron 4 de estas celdas que son soportadas en una plataforma dentro de la cámara de vacío. Cada celda tiene su propio calefactor, un termopar, y un obturador para bloquear el flujo de los vapores hacia el sustrato.

Cada celda acepta una pequeña ampolla de cuarzo que contiene el material o especie reactiva que va a evaporarse (S, MoO₃, WO₃, etc), cada una monitoreada de forma individual su temperatura.

La Figura 62 muestra la configuración de la cámara utilizada para tal propósito. Cuenta con puertos de acceso y ventanas, válvulas de admisión de gases y de evacuación.

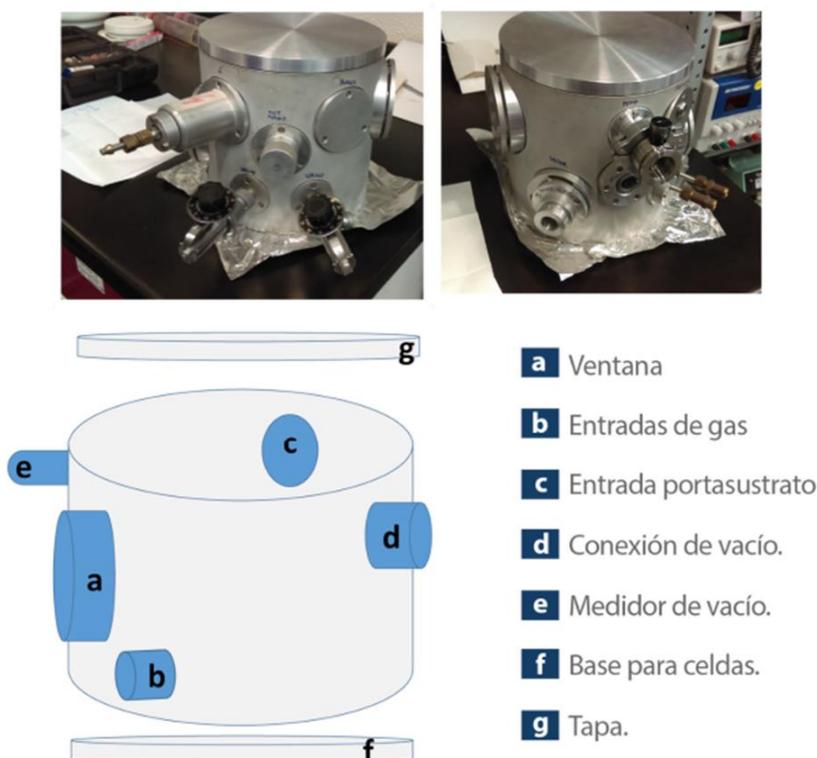


Figura 62 Fotografías y esquema de la cámara de vacío utilizada.

También se construyó un portamuestras especial para los sustratos. Puede soportar hasta 3 sustratos, o más, si son pequeños, tiene su propio calefactor y termopar para el calentamiento de las muestras y medición de su temperatura. Lo hemos probado con sustratos de silicio, zafiro o cuarzo, y puede girar para exponer cada sustrato a los vapores de las celdas a temperaturas hasta 750°C, pero pueden lograrse más altas.

Con estas configuraciones se pueden lograr múltiples depósitos bajo diferentes condiciones experimentales sin sacar la muestra.

Los vapores emitidos convergen espacialmente a una distancia de 5 cm del sustrato, el pre-vacío que se hace en la cámara permite extraer el aire y otros vapores. Se puede introducir un gas inerte como Ar o N₂. Los vapores dentro de la se dispersan por todo el volumen, pero para los tiempos de depósito que va del orden de unos cuantos minutos, la técnica confina los vapores a la región de depósito, similar a lo que ocurre en otras técnicas de películas delgadas como ablación laser y emisión termoiónica. La Figura 63 muestra la configuración de 2 de celdas de efusión, si se requieren, pueden instalarse hasta 4 celdas de efusión.

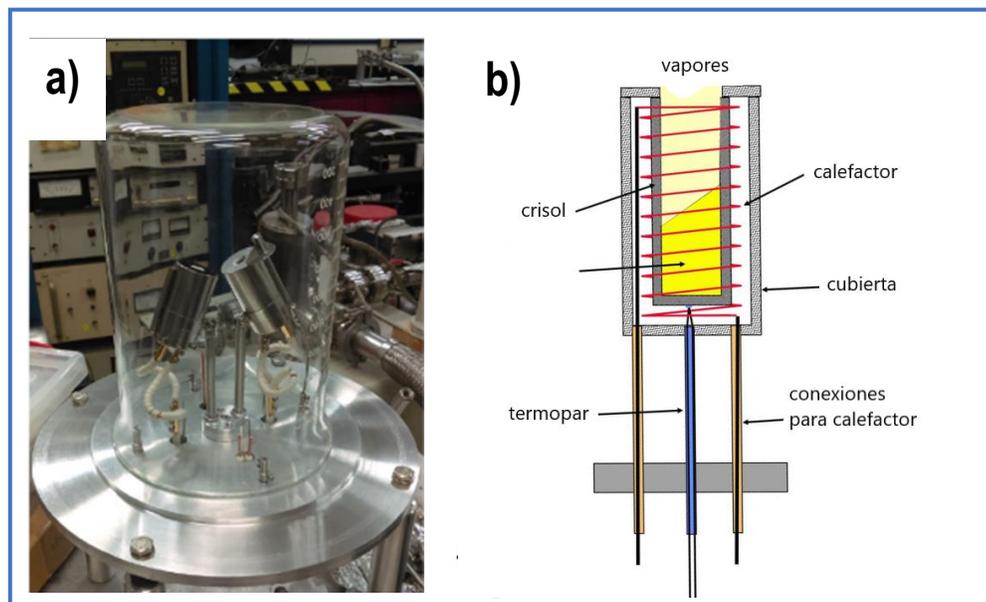


Figura 63. a) Fotografía de dos celdas de efusión posicionadas para dirigir sus vapores hacia el mismo punto; b) diagrama de la construcción de una celda de efusión.

Como en otras técnicas de depósito, no es necesario fundir el material para generar sus vapores, sólo mantenerlo a una temperatura tal que genere la presión de vapor requerida para el depósito. Las presiones de vapor de las especies son suficientes para generar una reacción a esas distancias y el camino libre de los vapores es suficiente como para que a esa distancia los vapores coincidan con el sustrato, las especies reaccionan bajo la misma estequiometría que en la técnica de CVD, ver Figura 64.

Para la síntesis de DMT, en CVD las temperaturas requeridas son alrededor de 170-200°C para los calcógenos (S, Se) y ~450-600°C para los óxidos de metales de transición. El sustrato arriba de 750°C.

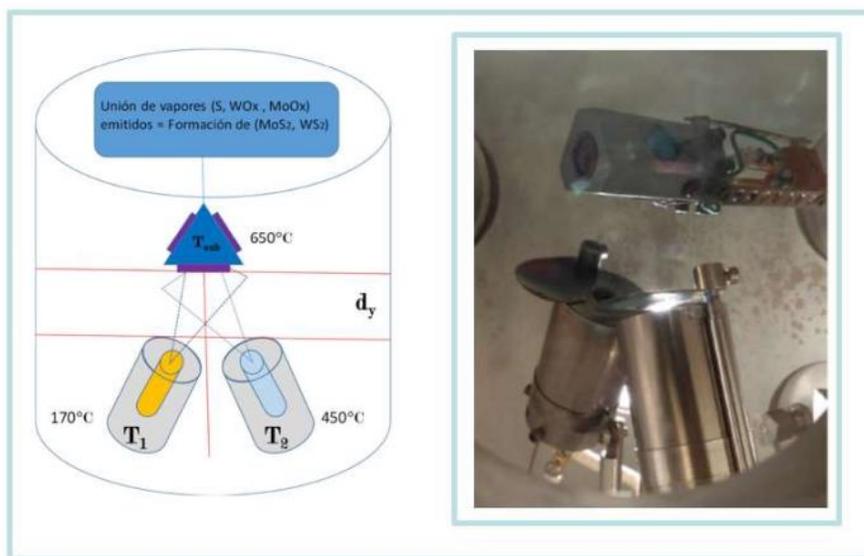


Figura 64 Diagrama de la posición de dos celdas de efusión y el portasubstratos dentro de la cámara. La fotografía muestra el arreglo de las celdas frente al portasubstratos en una de las pruebas realizadas en el crecimiento de DMT.

La Figura 65 muestra los detalles de los pasamuros localizados en la parte inferior de la cámara: pasamuros eléctricos para cada celda, sus termopares, y sus obturadores mecánicos. También se muestra una lista de todas las variables que hay que controlar en un experimento.

Las variables experimentales que se pueden registrar en la bitácora de nuestros experimentos son suficientes como para hacer inferencias de lo que sucede dentro de la cámara de vacío, idealmente optimizando el tiempo pues en una sesión se pueden hacer hasta tres depósitos variando las condiciones in situ, además cada depósito dura alrededor de unos minutos y hacer cambio de especies reactivas toma aproximadamente 1 hora, lo cual permite hacer hasta 12 experimentos en una sesión de aproximadamente 5 horas.

- > Acceso de flujo de gas N₂, Ar.
- > Espacio hasta para 4 celdas.
- > Control individual de temperatura.
- > Múltiples portasubstratos.



VARIABLES EXPERIMENTALES	
t	Tiempo de deposito
d_y	Distancia al portasubstrato
I_{c1}, I_{Mo}	Corriente de Celda 1
I_{c2}, I_S	Corriente de Celda 2
V_{c1}, V_{Mo}	Voltaje de Celda 1
V_{c2}, V_S	Voltaje de Celda 2
T_1	Temperatura de Celda 1
T_2	Temperatura de Celda 2
T_{sub}	Temperatura de Substrato
P_{vac}	Presión de vacío
M_1, M_1, M_2, M_3	Numero de Muestra
m_1, m_{Mo}	Cantidad de reactivo celda 1
m_2, m_S	Cantidad de reactivo celda 2

Figura 65. La fotografía muestra la parte inferior de la cámara, donde se encuentran los pasamuros de corriente de los calefactores, de los termopares, y los pasamuros mecánicos giratorios para accionar los obturadores de cada una de las celdas de efusión. También se muestra una lista de las variables experimentales del equipo.

Una de las primeras pruebas de nuestro nuevo sistema de depósito descrito anteriormente, fue la síntesis de MoS₂ sobre silicio. La Figura 66 muestra nuestros resultados. Los precursores en las celdas fueron MoO₃ y S. El material sintetizado se describe como cristales de MoS₂ aglomerados en forma esférica, de diversos tamaños en el mismo sustrato. Las “lechugas” de mayor tamaño son de 35 μm de diámetro. Por los resultados se aprecia claramente que el flujo de vapores durante el crecimiento fue muy alto, y que hay que reducirlo si es que queremos obtener monocapas de DMT. Sin embargo, lo que se obtuvo tiene su aspecto interesante. Por ejemplo, se sabe que el MoS₂ es un excelente lubricante, al igual que el grafito, probablemente estas esferitas pueden funcionar como una fuente de lubricante entre dos micro superficies.

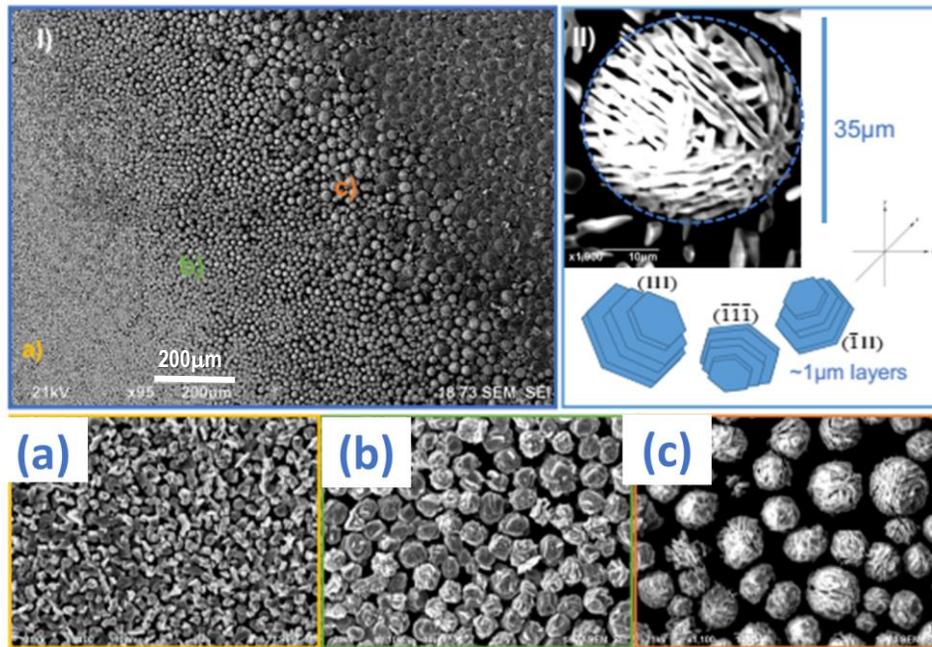


Figura 66. Micrografía SEM de MoS_2 con morfología de cristalitas aglomerados en forma de esferas. La diversidad de tamaños puede deberse a un gradiente de temperatura del sustrato o a un flujo de vapores no uniforme. (a) y (c) diferentes tamaños de grano bajo mismas condiciones de cámara.

Hicimos un análisis pictórico del apilamiento de estos cristales hexagonales. En la figura 67 se representan los planos cristalográficos conocidos para la estructura de MoS_2 y se comparan con una micrografía SEM de esta zona.

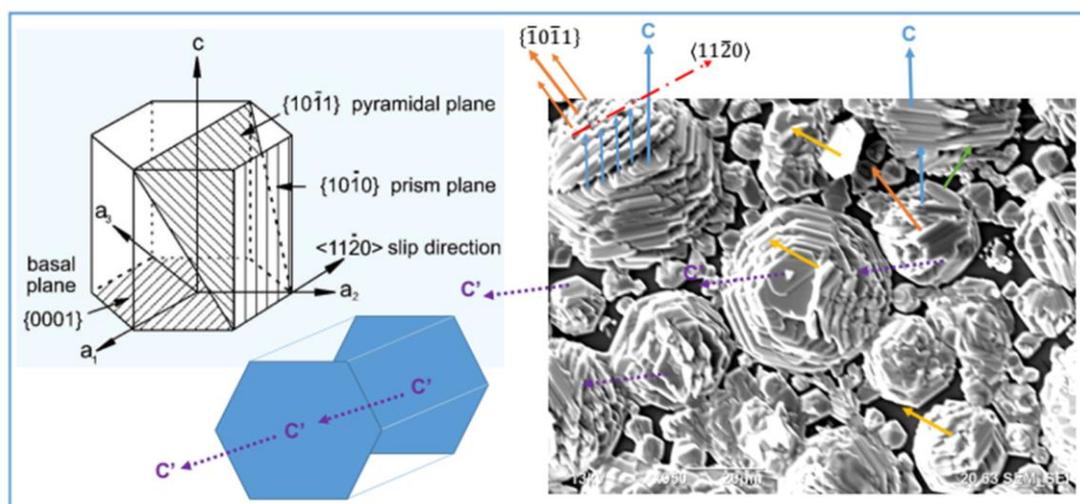


Figura 67. Micrografía SEM de la formación de apilamiento en la dirección c , se muestra el diagrama esquemático de los planos de la estructura hexagonal.

Micromanipuladores para la caracterización eléctrica.

Incursionamos en la instalación de la estación de micromanipuladores (tesis maestría PCeIM-UNAM, Pedro Segura) para llevar a cabo pruebas eléctricas en pequeños cristallitos de DMT sobre diversos substratos. Esta estación de manipuladores se adaptó a un microscopio óptico metalográfico marca Olympus equipado con polarizadores y una cámara digital conectada a una PC para proyectar en un monitor a color la captura de video en tiempo real. Las puntas metálicas se posicionan sobre el cristallito, y con la ayuda de un equipo electrónico Keithley SourceMeter 2400 y el software LabTracer 2.0, se hacen mediciones I vs V de los materiales. Las agujas metálicas pueden moverse en las direcciones XYZ y aproximarse a la muestra con desplazamientos sub-micrométricos. Una vez seleccionado el cristal de interés, se posicionan las puntas para establecer el contacto y el sistema está listo para iniciar la medición como los contactos de un multímetro manual. La Figura 68 muestra a estación de trabajo y la instrumentación electrónica.

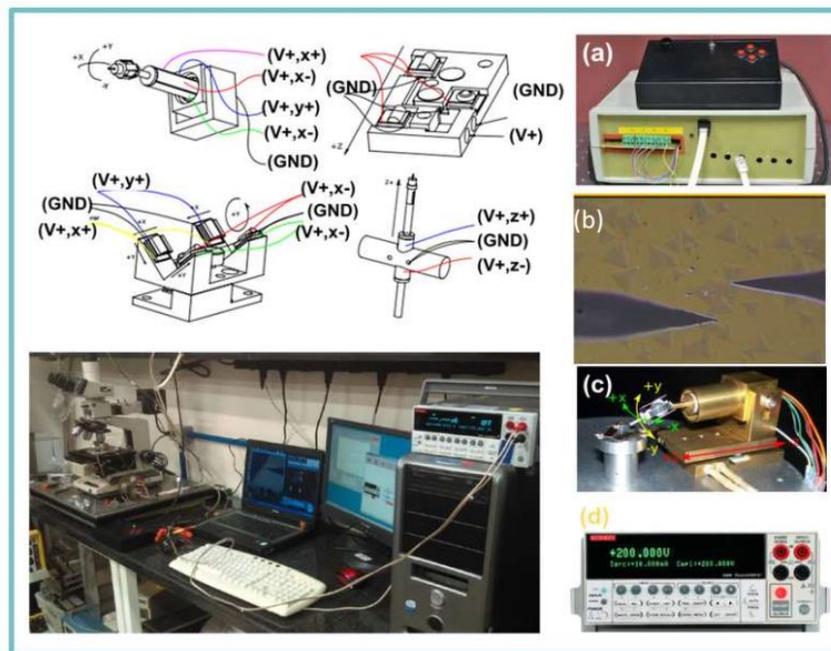


Figura 68. Izquierda arriba esquema de cables de alimentación de los motores eléctricos y sus grados de libertad para el movimiento en el plano XYZ; fotografía izquierda abajo muestra la estación de trabajo, que incluye microscopio óptico, estación Keithley, y computadoras; a) El controlador manual de los micromanipuladores; b) imagen óptica de las puntas sobre una región de interés, cubierta con monocapas de WS₂; c) fotografía de un micromanipulador; d) equipo para mediciones eléctricas Keithley 2400.

Algunos ejemplos de mediciones I vs V.

La característica corriente-voltaje (I-V) de un dispositivo de dos terminales se define como la relación de la corriente a través del dispositivo y el voltaje en sus terminales. La caracterización se realiza de forma rutinaria en investigación en una variedad de dispositivos electrónicos de dos terminales, incluidos resistencias, diodos, LED, celdas solares y sensores. La caracterización I-V de dos terminales implica aplicar un voltaje bipolar variable entre las terminales del dispositivo y registrar la corriente resultante. Los datos recopilados se trazan con voltaje en el eje X y la corriente en el eje Y para producir la curva característica I-V.

En la figura 69 se muestran curvas de corriente contra voltaje realizadas por las micropuntas en cristales de WS_2 notando un perfil de curva que se parece al comportamiento de un diodo de aguja (*cat-wiskers diode*), con corrientes del orden de los nanoamperes, lo cual corresponde en escala para las dimensiones de los cristales.

En nuestra propuesta de diseño de síntesis por unión de vapores emitidos como una variante de CVD nos enfocamos en el control de las variables y la posibilidad de formación de posibles heteroestructuras verticales, y aunque tuvimos buenos resultados sintetizando materiales DMTs, aún no hemos logrado por esta técnica la fabricación de dichas estructuras apiladas. Por otro lado, vale la pena destacar que de los experimentos realizados y la instrumentación desarrollada fuimos capaces de entender fenómenos relacionados con la volatilidad de las especies y la formación de nanoestructuras de TMDs con diferentes morfologías, reproduciendo los resultados de las síntesis por CVD de horno tubular para policristales de DMTs.

Las puntas micro-mecánicas son una excelente herramienta para la caracterización de materiales 2D porque resuelven problemas prácticos para las mediciones electrónicas en cristales exfoliados, se puede realizar un estudio preliminar de propiedades eléctricas en régimen multicapa, y luego utilizar estas curvas preliminares para fabricar un dispositivo con otra técnica, también en las exploraciones de cristales micrométricos, hacer rallados de la superficie, contactos laterales y preparación de muestras.

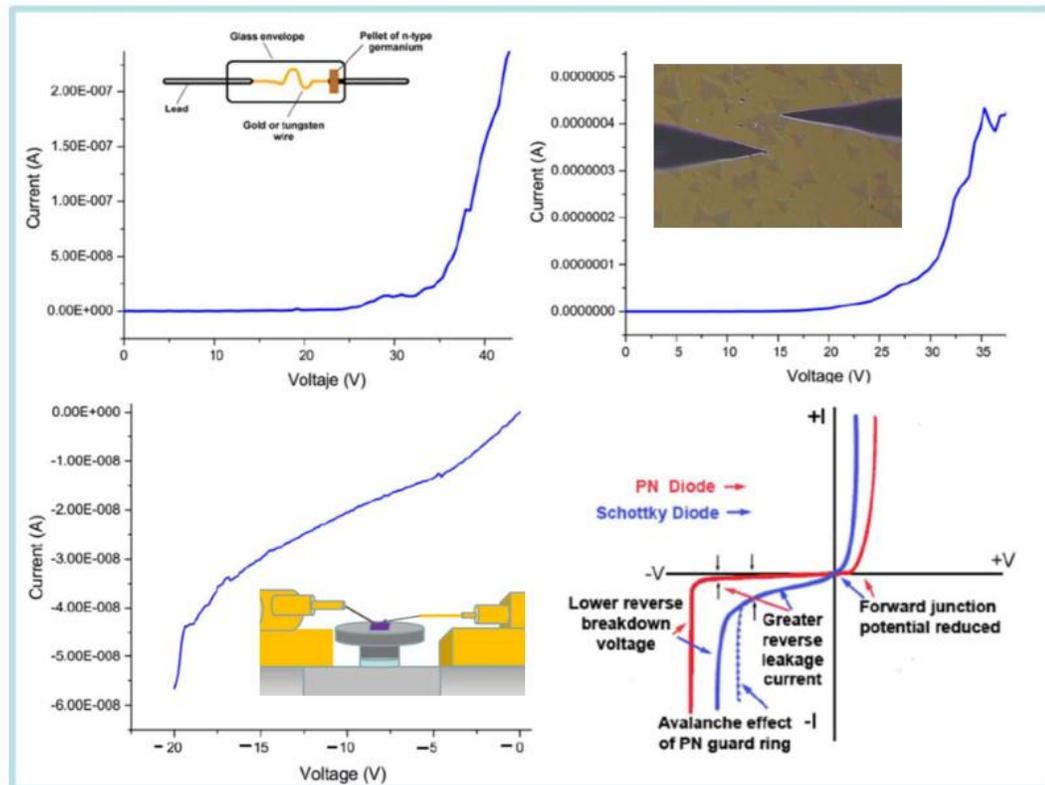


Figura 69. Curvas de corriente contra voltaje tomadas mediante las puntas micromecánicas tomadas de una superficie sobre un TMDs, se tiene un comportamiento tipo diodo de aguja.

Los cristales de TMD exfoliados mecánicamente en bulto se vuelven ópticamente difíciles de localizar cuando se transfieren a algún metal como Au o In, para este tipo de arquitectura, las micropuntas acopladas al microscopio óptico metalográfico tienen un control local que es capaz de inclinar los cristales en el régimen de cientos de nanómetros al mismo tiempo que son visibles ópticamente si se cuenta con el sustrato de contraste adecuado. Por otro lado, en el caso del crecimiento de cristales monocapa sobre 300nm de SiO₂/Si (azul violeta), que, si son visibles ópticamente, la alta resistividad del sustrato puede limitar las posibilidades de medición electrónica por contactos laterales.

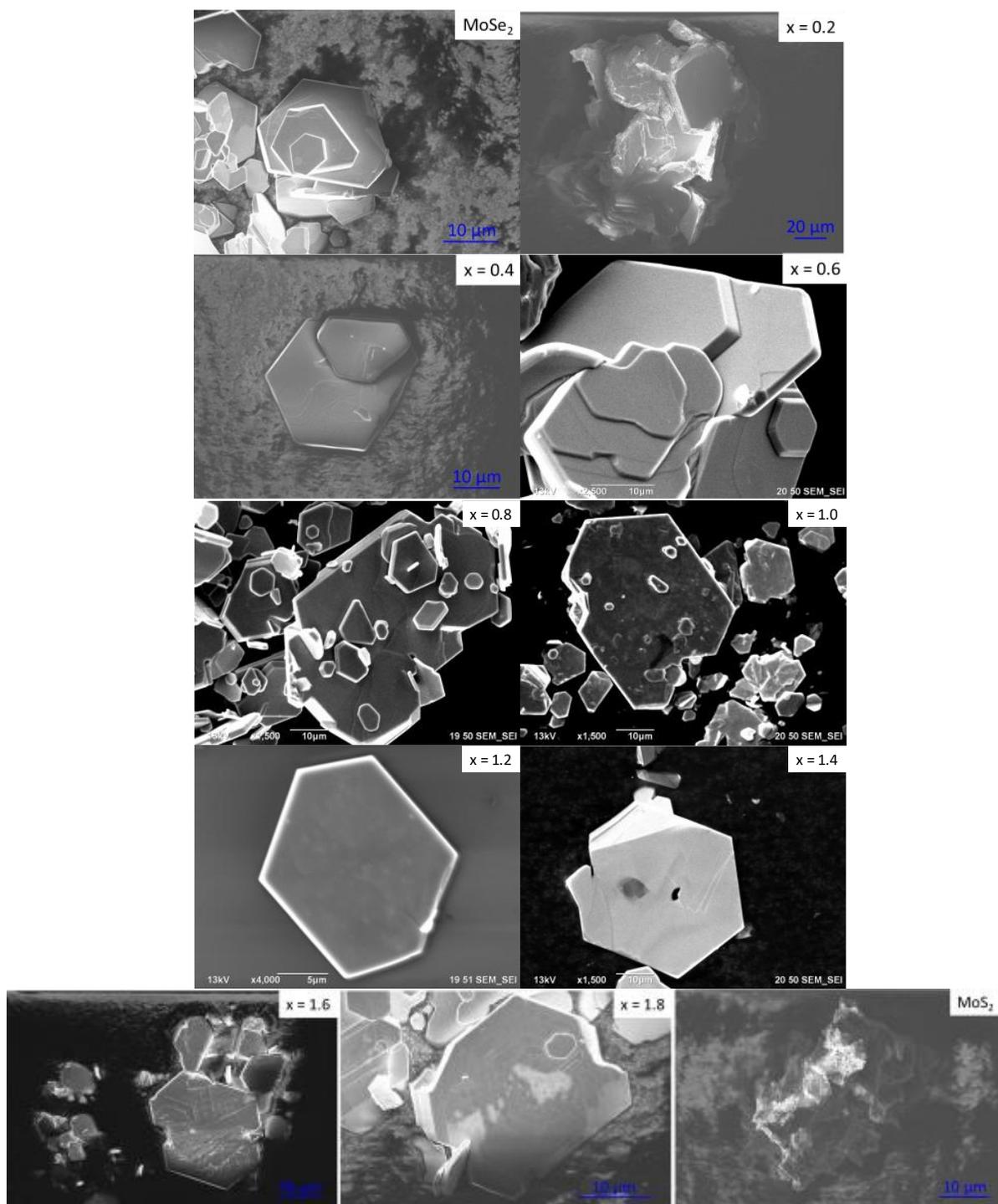
Anexo 7 Micrografías adicionales de la serie $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ 

Figura 70 SEM de muestras de $\text{MoS}_x\text{Se}_{(2-x)}$ para diferentes composiciones de x .